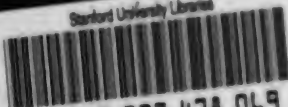

ford University Libraries
5 027 478 069



Jahresbericht
über
Chemische Technologie

41
1893






Stanford University Libraries
3 6105 027 478 069





JAHRES-BERICHT

ÜBER DIE LEISTUNGEN

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der

Elektrochemie und Gewerbestatistik

für das Jahr

1895.

Jahrgang I—XXV bearbeitet von R. von Wagner.

Fortgesetzt von

Prof. Dr. Ferdinand Fischer
in Göttingen.

XLI. oder Neue Folge XXVI. Jahrgang.

Mit 226 Abbildungen.

Leipzig

Verlag von Otto Wigand.

1896.

Inhalt.

I. Gruppe.

Chemische Technologie der Brennstoffe.

(Seite 5 bis 108.)

(* bedeutet mit Abbildungen.)

Holz, Torf, Kohle, Koks 5; H. Puchner: Torftrockner; O. Strenge: Torfschneide- und Aushebemaschine; E. Stauber: Entfaserung von Torfmasse; W. F. v. Nottbeck: Walzwerk zum Entwässern von Torf; R. Cremer: Braunkohlen in Rheinland 6; Braunkohlenwälder; O. Ebert: Braunkohlenablagerungen 7; Braunkohle von Mehadia; Klose: Steinkohlen der Kreideformation; Engel: Kohlenstaubexplosionen; F. Fischer: Kohlenuntersuchungen; A. Grittner: Kohlenuntersuchung; E. Prost: Schmelzbarkeit der Steinkohlenasche; J. H. C. Behnke und Chemische Fabrik vorm. Hell & Sthamer: Verhütung der Selbstentzündung von Kohlenlagern; F. Katzer: Anthracit 8; B. v. Bitto: Ungarische Kohlen; J. Treptow: Sicherheitslampe in Schlagwettergruben; Th. W. Lee: Herstellung von Presskohlen; F. J. Bergmann: Destillation von Holzkleie; R. Liander und R. Haig: Verkohlen von Torf u. dgl.; W. Güttler: Verkohlungsofen; Chemische Fabrik Pluder: Verkohlungsofen; F. J. Collin: Liegender Koksofen *8; E. Peitz: Koksofen 10; C. Otto & Cp.: Liegender Koksofen 10*; H. Sallen: Liegender Koksofen 11; J. Magirius: Liegender Koksofen; A. D. Shrewsbury: Luftvertheilungseinrichtung für Bienenkorb-Koksöfen; Kokereianlage auf der Zeche von Carmaux; Vetter: Koksofengas-Dürrkessel; Solvay & Cp.: Verbreitung und Betriebsergebnisse der Solvay-Oefen; Otto & Cp.: Otto-Hoffmann'sche Oefen 12.

Erdöl, Paraffin 13; C. Engler: Entstehung des Erdöls; R. Zaloziecki: Terpenartige Kohlenwasserstoffe 14; A. Freystedt: Erdölvorkommen in Oelheim 15; L. van Werveke: Erdöl im Unterelsass 16; Jasper: Erdöl im Elsass; Erdöl in Galizien 18; Erdöl im Kaukasus; Polakowsky: Erdöl in Peru 19; A. Bulhakow: Erdöl; Charitschkow: Erdöl; E. Davidson: Erdölproduction Ober-Birmas; Erdöl in Ohio und Indiana 20; Fuchs und Schiff: Petrolsäuren; S. F. Peckham: Californisches Erdöl; G. Löwenberg und A. Mager: Reinigung von Petroleum; H. Busse: Festmachen von Erdöl u. dgl. Kohlenwasserstoffen 21; F. Heusler: Reinigung und Entschwefelung von Mineralölen; C. Wenigmann: Erhöhung der Leuchtkraft des Erdöles 22; Raffination des kaukasischen Erdöles; R. Zaloziecki: Einfluss der Temperatur und des Lichtes auf die Reinigung von Erdöl 23; R. Kissling: Verschlechterung des Erdöles 24; Derselbe:

Untersuchung des Leuchterdöles *24; H. Schweitzer: Erdöluntersuchung 28; A. Riche und G. Halphen: Untersuchung von Erdölen 29; G. Krämer: Erdölverarbeitung in Deutschland 30; M. Albrecht: Erdölbrand zu Harburg 31; J. Popelka: Flammrohrkessel zum Destilliren von Erdöl *32; M. Richter: Verhütung der Selbstentzündung flüssiger Kohlenwasserstoffe 33; A. J. Tempère: Beseitigung des Geruches von Erdöl; Reinigung von Erdöl; Lissenko und Stepanoff: Erdölseifen und ihre Löslichkeit in Petroleum; Kiwtka und Tiedemann: Erdölseifen und ihre Löslichkeit in Petroleum; C. M. Everest: Erdölschmieröle 37; R. Wischin: Destillationsprobe 40; F. Heusler: Bestimmung des Schwefels im Erdöl 42; L. Gans: Einheitliche Untersuchungsverfahren; R. Kissling: Geheimmittel in der Erdölindustrie; Erdwachs 43; Lindner & Merz: Reinigung von Erdwachs; B. Lach: Ceresinindustrie 44; Pröpper: Theerschwelerei Concordia 45.

Leuchtgas 46; J. Webster, W. Arrol u. W. Foulis: Retortenlademaschinen 46; C. Hoppe: Vorrichtung zum Beschicken geneigtliegender Retorten; J. Hasse: Oefen mit schiefliegenden Retorten; Chester: Bau- und Betriebskosten von Gasanstalten; A. Friedeberg: Herstellung von Leuchtgas; Beisner: Grössenverhältnisse von Betriebsapparaten in Gasanstalten 47; P. Suckow: Gasreinigung; Th. Grothe: Gasreinigungsmasse; J. Götz: Scrubber; G. Zschocke: Holzhorde für Gasreiniger; Rich. Fleischhauer: Bespülung von Scrubbereinlagen; Em. Fleischhauer: Gasreiniger *47; V. O. Keller: Gasreinigung 48; Dexter: Wiederbelebung von Reinigungsmasse; Deutsche Continental-Gas Gesellschaft: Trocknen von Leuchtgas mittels Schwefelsäure 50; G. Perthuis: Cyan in der Leuchtgasfabrikation; L. T. Wright: Waschen von Leuchtgas; J. Gareis: Drehschieber für Gasleitungen; J. Kleine und F. Lindner: Absperrvorrichtung für Gasleitungen; A. Klönne: Führungsgerüst für Gasometerglocken; M. Niemann: Gasbehälterglocken; Ehlert, Bessin und Kunath: Verwendung von Chlormagnesium zur Füllung von Gasmessern; Bueb: Einfrieren von Gasleitungen; Ellery: Theervergasung; E. Tatham: Herstellung von Oelgas 51; V. B. Lewes: Aethylen im Leuchtgas; Ch. R. Collins: Carburirapparat für Leuchtgas; Gas Economising Foreign Patents Lin: Gascarburirapparat; T. Stenhouse: Leuchtgasanreicherung mit Benzol; W. Irwin: Anreicherung von Leuchtgas; Bueb: Benzolcarburation des Leuchtgases; J. Stelfox: Carburirtes Wassergas 52; E. Schilling: Acetylen für Gasanstalten 55; A. Frank: Calciumcarbid und Acetylen; C. Willgerodt: Calciumcarbid 56; W. Wedding: Calciumcarbid und Acetylen; Aluminium-Industrie-Actiengesellschaft: Calciumcarbidpreise 57; Eimer & Amend: Calciumcarbidpreise; Behrend: Acetylen 58; R. F. Carpenter: Acetylen; A. Polés: Acetylen als Beleuchtungsmittel; Lewes: Acetylen als Beleuchtungsmittel; Hempel: Acetylen als Beleuchtungsmittel; Krey: Acetylengas und Oelgas 61; Betriebsergebnisse von Gasanstalten 62.

Beleuchtung 67; Kerzenbeleuchtung; E. Sonnenthal u. A.: Kerzenhalter; J. G. Lieb: Kerzenlaternen; P. Neumann: Selbstthätiger Kerzenlöscher; A. Mager: Masse für unverbrennliche Dochte; Ch. Westphal: Dochtersatz; A. Kiesow: Dochthülse; G. W. Möhrstädt: Dochtschraube; Bridgeport Brass Comp.: Flachbrenner; H. Kock: Flachbrenner; Stübgen & Cp. und A. Rühle: Dochtbrenner; A. Rühle: Brennergallerie; R. Campe: Cylinderfassung; K. Broucek u. M. Dietmar: Vorrichtung zum Füllen von Lampen; R. Loll: Lampencylinder 68; Sp. Psaroudaki und Ch. H. Zimmermann: Lampenglocke; Th. Gill: Reflector; A. Wolff: Lampenschirm; F. Binhold: Zündvorrichtung; Ch. Cambon: Pneumatische Vorrichtung; O. Frölich: Gashahn; Quaadt & Hirschson u. A.: Löschvorrichtung; E. Krickmeher: Erdöllampe; A. G. Spencer: Dochtputzer; E. Grube: Windsichere Petroleumlampe;

Ross Alkins Sunlight Oil Lamp Comp.: Regenerativ-Erdöllampe; J. W. Häussler: Gasentwickler für Regenerativlampen *68; H. Eversmann: Oeldampfbrenner *68; R. A. Poitrimol und H. A. House: Oeldampfbrenner 69; H. L. Schütze: Vorrichtung zum selbstthätigen Anzünden; A. Zempliner u. A.: Aufhängevorrichtung; J. Graham u. A.: Grubenlampen; P. Kouindjy: Solaröllampe; Kemmann: Erzeugung von Glühlicht; Deutsche Gasglühlicht-Actiengesellschaft: Brennen von Glühstrümpfen; J. Pintsch: Befestigung Auer'scher Glühkörper *69; J. Krüger: Veraschen von Glühkörpern *69; Walther: Siebbrenner für Gasglühlicht; P. E. Ohlen: Abnehmbare Cylinderführung für Glühlampen 70; N. Berlin: Gasglühlichtlampen; Deutsche Continental-Gas-Gesellschaft: Gasglühlichtbrenner; E. Daus: Gasglühlicht; W. Wedding: Messungen verschiedener Gasglühlichter; Muchall: Gasglühlicht-Strassenbeleuchtung 71; H. Dicke: Glühlichtbeleuchtung mit Wassergas; L. Denayrouze: Glühlichtbeleuchtung *72; M. Rubner: Strahlende Wärme irdischer Lichtquellen 74; Derselbe: Beziehung der strahlenden Wärme zum Lichte 75; Derselbe: Wärmestrahlung von Beleuchtungsvorrichtungen 76; H. Ch. Geelemuyden: Verbrennungsproducte des Leuchtgases 77; M. Dennstedt und C. Ahrens: Hamburger Leuchtgas 78; O. Collan: Schwefligsäure in den Verbrennungsproducten des Leuchtgases; L. J. de Nagy Ilosva: Bildung von Stickstoffverbindungen; Clowes und E. Feilmann: Flammenlöschende Atmosphären 79; Elektrische Beleuchtung; Helios: Bogenlicht-Reflector; E. Tilmann und Ch. K. Lexow: Scheinwerfer; O. C. White: Glühlampen; E. D. Cooke: Lampenschirm; D. Paislay: Europäische Glühlampen. — Lichtmessung; E. Liebenthal: Die Abhängigkeit der Hefnerlampe vom Luftdruck 83; A. Blondel: Lumenmeter *84.

Heizgas 86; H. Neumann: Gasgenerator mit rechteckiger Erweiterung über dem Roste *86; Morani & Cp. und C. W. Bildt: Beschickungsvorrichtung für Generatoren; C. H. Knoop: Herstellung von Heizgas; W. F. Berner: Halbwassergas; H. Strache: Apparat zur Erzeugung von Wassergas *87; A. Kitson: Gaserzeuger *88; W. A. Konemann, Ch. G. Singer und A. F. Hatch: Generator; G. Wurtzler: Generator; E. Gobbe: Gaserzeuger mit Wärmespeicher *89; Henning & Wrede: Gaserzeuger mit Wärmespeicher 90; Matter & Cp. und M. Schröter: Mischgasapparat *90; S. R. Schwarz; Erzeugung von Heizgas 91; W. Schmidhammer: Wasserzersetzung im Gasgenerator; Gewinnung von Theer und Ammoniak aus Generatorgasen; W. Bachmeyer: Gasfeuerungsanlage; S. Trivick und C. J. A. Head: Regenerativofen; Aachener Thonwerke: Flammofen *91; M. Brömel und F. D. Marshall: Wärmespeicher 92.

Feuerungen 92; R. Steinau u. A.: Feuerungsroste; Zig Zag Grate Bar Comp. u. A.: Schüttelrost; P. de Laval: Rost mit beweglichen Ringen; O. Fallenstein: Hohlrost; F. Schwäger: Treppenrost; J. G. A. Donneley: Drehbarer Rost; H. Hempel: Planrostfeuerungen; G. Terlinden: Stochrost; Th. Langer: Beweglicher Rost; F. Schulz: Reinigungsvorrichtung 93; L. Meyer: Rostreiniger; F. Kwitkewicz: Rostreiniger; J. Kickhefel: Feuerthür; C. Schmidt u. A.: Beschickungsvorrichtung; G. W. Kraft, M. Pollak und C. G. P. de Laval: Schüttfeuerung; E. Meter: Vorfeuerung; A. Gaiser: Brennstoffzuführung; J. Kudlicz: Feuerung; A. Huet und J. Gjers: Geschlossene Feuerung; L. M. G. Delaunay-Belleville: Brennkammer; R. Dams u. A.: Funkenfänger; B. Kastner u. A.: Funkenlöschvorrichtung; C. Baum und W. Dietz: Schornsteinreinigungsvorrichtung; J. Kuck u. A.: Zugregler; J. Lecharlier u. A.: Schornsteinaufsatz; W. Herbert: Warmluftzuführung für Wechselfeuerungen 94; E. Erpff: Luftzuführungsrohr; M. Armstrong: Rauchverhütung; W. Michalk: Rauchverbrennung; J. Eisfelder, S. A. Johnson und O. Hörenz: Flammrohre mit Entzündungskörpern; A. Vollenbruck, H. Lutz und W. Schäfer: Wechselfeuerung zur Rauchverbrennung;

J. Götz u. A.: Rauchverbrennung; Bechem & Post: Wasserstaubfeuerung; H. J. Williams: Rauchverhütung 95; K. N. Foster: Rauchentwickelung; Schneider und R. Stribeck: Rauchverbrennung; B. Hille: Methoden der Rauchbeobachtung; J. Kudlicz: Kohlenstaubfeuerung; C. Wülbern: Kohlenstaubfeuerung; C. Wegener und Markusfeld: Kohlenstaubfeuerung 96; Allgemeine Kohlenstaubfeuerungs-Actiengesellschaft Friedeberg u. A.; Kohlenstaubfeuerung; M. M. Rotten: Kohlenstaubfeuerung *96; E. Riedinger: Kohlenstaubfeuerung *96; W. Dandison, G. A. Oncken und R. E. Walther: Feuerung für flüssige Brennstoffe 97; Paraffinöl; Jacobi: Unterwindfeuerung; Th. Langer: Locomotivfeuerungen; G. E. Belmor u. A.: Feuerungen; G. Stimpfl: Schachtofen; R. A. Chesebrough: Verkohlen von Abfällen; C. Martini: Gewölbe für Flammöfen; J. Klein u. A.: Badeofen; M. Schulz u. A.: Kochherde; Deutsche Continental-Gas-Gellschaft u. W. F. A. Kölle: Gasherde und Gaskocher; L. Schneemann: Kochherd, bei welchem die Wärme durch Reibung erzeugt wird; Dampfkesselexplosionen; Schöttler: Wärme und Arbeit 98; W. Hartmann: Erdölmaschinen; Nolte: Wärmeausnutzung in Gaskraftmaschinen; M. Schröder: Eincylindrige Gaskraftmaschine 99.

Heizung und Lüftung 99; W. Wachter u. A.: Oefen; A. Maschke u. A.: Zugregler; R. O. Meyer u. A.: Wärmeregler; F. Käferle u. A.: Dampfheizungsanlagen; W. Blossfeldt u. A.: Warmwasserheizungsanlagen 100; G. Ulrici u. A.: Gasheizöfen; Fr. Siemens u. A.: Gasbrenner für Heizzwecke; F. Graf: Bunsenbrenner; H. A. House: Gasheizbrenner; G. H. F. Nuttall: Luftfeuchtigkeit; C. Arens und H. Wegmann: Quantitative Staubbestimmungen in der Luft; E. Donath: Beheizung unserer Wohnungen.

Zündmittel 101; V. Simonet: Giftfreie Zündmasse für Streichzündhölzchen; E. Pohl: Herstellung von Zündhölzern; J. Ch. Donelly: Vorrichtung zum Bündeln von Zündhölzern; Ch. M. Bowmann: Zündhölzchen; Derselbe: Blockzündspänchen; A. Seurot: Zündhölzer aus Papier; H. Freise; Russfrei brennendes Zündband 102; F. Durant: Maschine für Zündhölzer; F. Hulme: Streichhölzer; A. Schuster: Maschine zum Füllen von Zündholzschachteln.

Neue Bücher 102; H. Broja: Steinkohlenbergbau; Ferdinand Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe; W. Gentsch: Gasglühlicht; C. Häusermann: Industrielle Feuerungsanlagen; G. F. Schaar: Kalender für Gas- und Wasserfachtechniker; Schweickart's Tagebuch für Gastechniker für 1895.

Statistik 103; Waldbestand Deutschlands im Jahre 1893; Kohlenstatistik Preussens 104; Oesterreichs Production an Erdöl, Erdwachs; Kohlenstatistik Frankreichs, Französische Colonien, Indochina; Kohlenstatistik Schwedens, Russlands, Grossbritanniens, Belgiens 105; Asiatisches Russland, Japan 106; Kohlen und Erdöl der wichtigsten Staaten; Steinkohlen, Braunkohlen; Erdwachsstatistik 107; Petroleumstatistik; Naphtastatistik; O. Lang: Deutschlands Petroleumquellen; H. Höfer: Galizisches Erdöl; Erdöl in Indien; Natürliches Gas 108.

II. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

(Seite 109 bis 284.)

Eisen 109. a) *Untersuchungsverfahren;* G. W. Peipers: Schnelle Feststellung des Kohlenstoffgehaltes *109; F. Wüst: Kohlenstoffbestimmung im Eisen *111; J. O. Handy: Baryumhydratlösung als Absorptionsmittel bei der Bestimmung des Kohlenstoffes im Stahl 112; F. Förster: Bestimmung des

Kohlenstoffes im Eisen *113; Wolframstahl 119; P. H. Shimer: Graphitbestimmung im Roheisen; Einheitliche Untersuchungsverfahren für Eisen und Stahl; H. Wedding: Festigkeitseigenschaften; H. v. Jüptner: Eisenanalysen 126; E. Donath: Kohlenstoff im Eisen 130; H. v. Jüptner: Phosphorbestimmung mit der Schleudermaschine 133; J. Pattinson: Bestimmung von Phosphor im Eisen 134; W. A. Noyes und J. S. Royse: Volumetrische Bestimmung des Phosphors in Stahl und Gusseisen; A. Mignot: Bestimmung von Arsen in Eisen und Stahl 135; J. E. Stead: Arsenbestimmung in Stahl und Eisen; Eisenanalysen; F. Büttgenbach: Schmelzcontrolproben 137; Mixer und Dubois: Bestimmung von Eisen in Eisenerzen 138; Hogg: Ungleichmässige Zusammensetzung des Roheisens; H. Wedding: Eisenuntersuchung 139; Webster: Untersuchung von Gusseisen 141.

b) *Eisengewinnung* 142; Gäbler: Kohleneisenstein; A. P. Wilson: Eisenerze; Johansson: Russlands Eisenerze; Tiemann: Eisenerzablagerungen in Schweden und Norwegen; W. Thomlinson: Einbinden von pulverigen, eisenhaltigen Erzen; R. Fegan: Brikettiren von Erzen; F. Wüst: Einbinden von Kiesabbränden und sonstigen mulmigen Erzen 143; H. V. Tiberg: Hüttenwerth von armen und reichen Eisenerzen; W. Siepermann und H. Riegermann: Winderhitzer 146; F. Büttgenbach: Gebläseformen im Hochofenbetriebe; Derselbe: Hochofenbodenstein; H. v. Jüptner: Gichtgasanalysen; Eisenhochofenbetrieb; F. Büttgenbach: Anthracit im Hochofenbetriebe; Derselbe: Dolomitzuschläge im Hochofenbetriebe; P. Bayard: Südungarisches Eisenwerk Anina 147; C. Blauel: Hochofenbetrieb; Th. Jung: Roheisenindustrie 148; van Vloten: Technische Fortschritte im Hochofenbetrieb 151; Böcker: Fortschritte in Oberschlesien; Schilling: Thomas- und Bessemer-Roheisen; Weinlig: Puddelroheisen und Spiegeleisen 152; C. Müller: Giessereiroheisen 156; Möllerausbringen 159; C. Lueg: Eisenanalysen. — Hochofenschlacke 161; P. Frauenholz: Herstellung von Mauersteinen aus Hochofenschlacke; E. Jensch: Hochofenschlacke 162; F. Büttgenbach: Hochofenschlacke; Landis und Firmstone: Magnesia und Schwefel in Hochofenschlacken; Elbers: Magnesia in Hochofenschlacken; P. Gredt: Gewinnung von Jod aus Hochofengasen; Arth: Gewinnung von Jod aus Hochofengasen 163.

c) *Eisengiesserei* 163; E. Peipers & Cp.: Verfahren zur Herstellung von Hartguss; H. Jindrich u. L. Nirschy: Herstellung von Weichguss in Schalen; A. Piat: Schmelzofen *163; Gebr. Kuhlmann: Sandform; A. Murray und W. Fairweather: Formmaschine 164; F. Bleichsteiner: Eisenguss; G. Wirth: Hartguss 167; Th. D. West und W. J. Keep: Eisenguss 170; Freson: Herstellung von Hartgussrädern; R. Smith-Casson: Herstellung kleiner Flusseisenblöcke; H. Moisson: Verdrängung von Kohle durch Bor und Silicium in Gusseisen während des Schmelzens; T. W. Hogg: Einfluss von Aluminium auf den Kohlenstoffgehalt des Roheisens; Erfahrungen mit Flusseisen 173; Keep: Abkühlungscurven von Gusseisen.

d) *Reinigung des Eisens, Stahl* 173; Ph. Moulan und Cooper: Roheisenmischer; Foniakoff: Entschwefelung des Roheisens im Mischer; E. Bonehill: Puddelofen; E. Bertrand und O. Thiel: Verfahren zur Herstellung von Flusseisen nach dem basischen Flammofenprocess 174; Illinois Steel Company: Martinofenanlage; Jacobson: Abfallschmelzen im Frischherd 175; J. Longhaye: Herstellung von Bessemerflusseisen; Laur: Robert'sche Birne 176; Fr. Krupp: Saniter's Entschwefelungsverfahren; J. Meyer: Kohlung des Flusseisens 177; H. Wedding: Kohlung des Flusseisens 178; J. A. Hunter: Umwandlung von Gusseisen 181; F. G. Bates: Cementationsverfahren für Eisen; H. Schaaf: Härtemasse; A. Ackermann: Härten der Oberfläche von Platten u. dgl. durch Cementation 182; C. Rott: Tempern von Gussgegenständen; E. O. Arnold: Pulver zum Schweissen von Stahl 183; Ch. J. Bagley: Ofen zum Glühen und

Schweissen; Howe: Härten von Stahl; A. Ledebur: Darstellung von Werkzeugstahl 184; D. Kegler: Glühofen; J. Immel und B. Versen: Blechglühofen; J. E. Stead: Einfluss des Arsens auf Flusseisen 185; J. O. Arnold und A. Read: Eisencarbid; F. Osmond: Mikrographische Analyse des gekohlten Stahls; A. Martens: Mikrographische Analyse des gekohlten Stahls; G. Charpy: Formen des Eisens und Kohlenstoffes in Stahl 186; W. Schmidhammer: Genauigkeit der Sortirung von Flusseisen und Stahl 190; A. Ledebur: Sauerstoffgehalt des Flusseisens 191; P. Kreuzpointer: Krystallisiren Eisen und Stahl im Betriebe? 192; F. Menne: Flusseisen und Schweisseisen 193; J. Castner: Herstellung von Panzerplatten 194; S. Kern: Erzeugung von Stahlgeschossen; H. Moissan und G. Charpy: Borstahl; H. Moissan: Ferrosilicium; Th. Moulan: Nickeleisen; H. Wiggin: Nickelstahl; O. Vogel: Nickelstahl 195.

Nickel, Kobalt und Mangan 195; H. B. v. Foullon: Nickelerzvorkommen; P. Manhes und Société anonyme de métallurgie de cuivre: Verfahren zur Verarbeitung von Schwefelnickel oder Rohnickel bez. Kobalt; L. Münzing: Elektrolytische Nickelgewinnung 196; F. S. Sperry: Nickel und Nickelstahl 197; Cholat und Harmet: Nickellegirungen; Vigouroux: Siliciumverbindungen von Nickel und Kobalt; Cl. Winkler: Atomgewichte von Nickel und Kobalt; Th. Fleitmann: Untersuchung von Nickel; E. D. Campbell und W. H. Andrews: Bestimmung von Nickel in Nickelstahl; Lecoeuvre: Maassanalytische Bestimmung des Nickels; Fr. Krupp: Darstellung von reinem Mangan oder Chrom; M. Gröger: Elektrolytische Bestimmung des Mangans 199; J. Reddrop und H. Ramage: Maassanalytische Bestimmung des Mangans; W. S. Thomas, Volhard u. A. H. Low: Manganbestimmung; Carnot: Manganbestimmung.

Chrom, Wolfram, Titan 199; Deutsche Solvay-Werke: Aufschliessen sauerstoffhaltiger Chrom-, Mangan- und Zinnerze; H. Moissan: Herstellung von geschmolzenem Titan 200; Derselbe: Darstellung von Legirungen 201; M. E. Pennington und E. F. Smith: Wolfram; H. Saniter: Bestimmung von Chrom 202; H. Welowiszewski: Gewinnung von Wolfram 202.

Aluminium 202; D. A. Peniakoff: Herstellung von Schwefelaluminium; Derselbe: Darstellung von Aluminium 203; A. Roger: Elektrolytische Darstellung von Aluminium; M. Jaennigen: Herstellung von Aluminium und Magnesium *203; R. Urbanitzky und A. Fellner: Elektrischer Ofen zur Herstellung von Aluminium u. dgl. *204; J. W. Richards: Elektrolytische Aluminiumgewinnung 205; F. A. Gooch und L. Waldo: Reduction von Aluminiumverbindungen durch Elektrolyse *205; C. Oppermann: Ueberziehen von Aluminium mit Metallen auf galvanischem Wege 207; R. J. Roman: Wolfram und Kupfer enthaltende Aluminiumlegirung; O. Nicolai: Löthen von Aluminium 208; J. W. Richards: Widerstandsfähigkeit von Aluminiumlegirungen gegen Säuren und Salze; E. Donath: Verhalten des Aluminiums gegen Wasser u. dgl.; Zmerzlikar: Aluminium und Phenol 209.

Kupfer 209; E. Jensch: Kupferlasurgruben; G. Szellemy: Erzlagerstätten von Nagybánya; Ch. Vattier: Röstvorrichtung; Howe: Kernrösten; K. Heine: Mansfelder Verhüttung 210; C. A. Hering: Kupfergewinnung 212; J. Bräuning: Metallbergbau und Hüttenbetrieb; Hering: Herd in Schmelzflammöfen 213; Froser & Chalmers: Schachtschmelzofen; J. A. Mays: Trennung geschmolzener Metalle; E. Priwoznik: Kupferwerke; Couharévitch: Siemens'sche Kupferwerke; A. Gibb: Kupferraffinirung; Fuhrmann: Elektrolytische Kupfergewinnung 214; G. Kroupa: Elektrolyse von Schwarzkupfer *215; Derselbe: Elektrolytische Kupfergewinnung 217; Multipleprocess; Smith-Process 219; Anodenschlamm 221; Directe Behandlung des Anodenschlammes mit concentrirter Schwefelsäure 224; A. Soltz: Elektrolytische Kupfergewinnung 231; A. Martens: Festigkeits-

eigenschaften von Kupfer 232; C. Whitehead: Bestimmung des Tellurs in Kupfer; Keller nnd Maas: Schwefelbestimmnng in Kupferkiesen 233; Low: Kupferbestimmnng; Ledoux: Bestimmung von Gold nnd Silber in Kupfer; Heath: Kupferproben am Obernsee.

Blei 233; G. Kronpa und F. Furmann: Berechnung der Schachtofenbeschickung; J. Bräuning: Silberbleischmelzerei- und Bleiraffinirwerke 242; Derselbe und J. Siegemann: Verarbeitnng der Rammelsberger Erze; L. S. Austin: Steinkohle in Bleischachtöfen 249; A. Macdonald: Gewinnung von Blei und Bleisulfat; Betriebsergebnisse der Blei- und Silberhütten 250; C. Wetzel: Verhinderung von Hüttenrauchschäden; O. Steen: Quantitative Bestimmung von Blei und Wismuth; A. Kreichgauer, H. Nissenson und B. Neumann: Elektrolytische Bestimmung des Bleies; Blei für chemische Fabriken: s. Schwefelsäure.

Silber 250; R. Helmhacker: Silber-Antimonerz-Lagerstätte von Aranyidka; C. A. Stetefeldt: Zurückgehen der Chlorinationen von Silbererzen; J. A. Mays: Entsilbern von Blei; Foreign Chemical & Electrolytic Syndicate: Entsilberung von Werkblei; F. Heberlein: Tellur im Werkblei und sein Verhalten beim Entsilbern 251; E. Hasse: Entsilbernng von Werkblei mit magnesiumhaltigem Zink; G. Kroupa: Die Zinkentsilberung in Amerika *252; R. Rosenlecher: Vertheilung des Silbers in Werkbleibarren; Stetefeldt: Ungenauigkeit der Handelsprobe für Silber 254; Furman: Probiren von Schwefelsilber.

Gold 254; M. v. Wolfskron: Geschichte des Zeller Goldbergbaues; Goldbergbau von Nagy-Almás 255; Goldseifenlager; Golderzgänge; R. Helmhacker: Goldseifen; H. Smith: Goldgruben in Transvaal; W. Lock und G. Kroupa: Röstung goldhaltiger Erze; H. L. Sulman und F. L. Teed: Auslaugen von Edelmetallen mit Hilfe von Cyanverbindungen; G. Kroupa: Verarbeitung des in einer Goldchlorid- oder Goldbromidlösung durch Schwefligsäure nnd Schwefelwasserstoff entstandenen Goldniederschlages 256; E. und L. Davidson, G. Cedergren und M. Söderlund: Laugegefäss für Erze; Goldgewinnnng; P. Ferrand: Goldgewinnung in Brasilien; A. Brand: Cyanidlaugung von Golderzen; C. G. Sarnström: Cyanidlaugung von Golderzen; G. Kroupa: Cyanidverfahren *257; Derselbe: Verwendbarkeit des Cyanidverfahrens 261; Wells: Cyanidverfahren; Keith: Elektrolytische Gewinnung des Goldes *261; E. Priwoznik: Einfluss einiger Platinmetalle auf die Richtigkeit der bei der Gold-Inquartationsprobe erzielbaren Resultate 263.

Zink 263; Steger: Ballon für Zinkhütten; Th. Hollek nnd C. Feikis: Vorrichtung zum Auffangen von Zinkdämpfen an Muffelöfen 264; M. A. J. Roux: Verarbeitung von Blende; R. Biewend: Verhütten geschwefelter Zinkerze; Broken-Hill-Gesellschaft: Zinkgewinnung aus Zinkbleisulfiden 266; Zinkgewinnung durch Elektrolyse; P. W. Shimer: Bestimmung des Zinks; H. Nissenson und B. Neumann: Technische Zinkbestimmung 267.

Quecksilber und andere Metalle 267; R. Rosenlecher: Quecksilbervorkommen nnd -gewinnung in Toscana; V. Novarese: Quecksilbergruben des Amiatagebietes; W. R. Ingalls: Zinnerzlagerstätten; Th. G. Hunter: Wiedergewinnung des Zinns aus Weissblechabfällen 268; J. Sachs: Herstellung von Metallpulver; J. Pfleger: Darstellung der Alkalimetalle.

Metalllegirungen und schützende Ueberzüge auf Metalle 268; F. Förster: Chemische Natur der Metalllegirungen; F. E. Schönherr: Verzinnen kupferner Cylinder für Appreturzwecke; F. W. Koffler: Verzinken; F. A. Neumann: Einrichtung zum Hindurchführen von Röhren, Stäben u. dgl. durch Metallbäder 269; Davies Brothers: Vorrichtung zum Waschen verzinkter Bleche; C. Richter: Verzinken von Eisenwaren auf galvanischem Wege; H. Clans: Emailliren von Stahl- und Flusseisen-Blechwaaren; A. Abert: Herstellung theilweise emaillirter, theilweise galvanoplattirter Metallgeschirre 270; W. Hagemann: Einseitiges oder

theilweises Emailliren von Metallgegenständen; G. Leuchs: Emailliren eiserner Gegenstände; H. Reinhold: Emaillirte Metallschreibtafeln; H. Nobis: Schwarzfärben von Stahlnadeln; Ch. La Pierre: Herstellung eines dunklen Ueberzugs auf Metalle; Derselbe: Erzeugung eines dunklen Ueberzugs auf Metallen 271; Actiengesellschaft für Glasindustrie vorm. Siemens: Emaillirofen; W. M. Walters und F. R. Stone: Rostschutzanstrich; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Schützen von Eisen und Stahl gegen Rost; P. H. Bertrand: Schutzüberzug auf Eisen; L. Spennrath: Eisenanstriche; Rudelloff: Verbundbleche aus Kupfer und Blei 273; B. Kosmann: Aenderung der Volumendichte der Legirungen 274; M. Rudelloff: Einfluss der Wärme auf die Festigkeitseigenschaft von Metallen und Metalllegirungen; H. N. Warren: Untersuchung von Zinkkupferlegirungen; R. Oehmichen: Untersuchung von zink- und zinnhaltigen Silber- und Goldlegirungen.

Neue Bücher 275; L. Beck: Geschichte des Eisens in technischer und kulturgeschichtlicher Beziehung; B. Borgreve: Waldschäden im oberschlesischen Industriebezirk nach ihrer Entstehung durch Hüttenrauch, Insectenfrass u. dgl.; M. Füller, C. Meissner und O. Saeger: Hygiene der Berg-, Tunnel- und Hüttenarbeiter; C. Richter: Die galvanische Verzinkung des Eisens; Tetmajer: Das Verhalten von Thomas-Stahlschienen im Betriebe; Metallgesellschaft Frankfurt a/M.: Statistische Zusammenstellung über Blei, Kupfer, Zink, Zinn und Silber in den Jahren 1889 bis 1894.

Statistik 276; Hüttenproduction Deutschlands (einschliessl. Luxemburg; Hüttenproduction Bayerns; Sachsens 277; Geographische Vertheilung der Roheisenerzeugung in Deutschland 279; Vertheilung der deutschen Roheisenerzeugung nach Sorten; Inländischer Eisenverbrauch im Jahre 1894 280; Production Italiens 281; Belgiens; Schwedens; Spaniens 282; Vereinigte Staaten; Japans; H. R. Merton & Cp.: Kupferproduction der Welt 283; J. Matton: Bleiproduction der Welt 284; H. Merton & Cp.: Zinkproduction der Welt.

III. Gruppe.

Elektrochemie.

(Seite 285 bis 391).

Allgemeines 285; G. Meyer: Thermoelektricität; A. Schmidt: Gülcher'sche Thermosäule als Stromquelle für Laboratorien; Cox: Thermosäule; Borchers, Häussermann, H. Barnes und E. Veesenmeyer: Gaselement; F. Quincke: Nutzbarmachung der chemischen Energie der Kohlen durch Gasbatterien 286; A. H. Bucherer: Elektricität aus Kohle; P. Winand und C. J. Reed: Gaselement 287; G. Schmitz: Kohlen-Eisen-Element; D. Korda: Thermochemisches Kohlenelement; Kosten der Elektricität; G. Hübner: Depolarisationsmasse für galvanische Elemente 288; Derselbe: Füllmasse für elektrische Sammler; Accumulatorenwerke Hirschwald, Schäfer & Heinemann: Elektroden für elektrische Kraftsammler; Schrymakers de Dormael: Elektrische Sammler; Hess Storage Battery Comp.: Platten für elektrische Sammler 289; F. Danert und J. Zacharias: Elektrodenplatte für elektrische Sammler; Menges: Accumulatorenplatten; Darricus: Elektrische Sammler; K. Elbs und O. Schönherr: Chemische Vorgänge in den Bleiaccumulatoren; P. Schopp: desgl.; Derselbe: Bleischwammplatten; O. F. Tower: Superoxydelektroden; W. Ostwald: Fortschritte der wissenschaftlichen Elektrochemie; St. v. Laszczynski: Leitfähigkeit der Lösungen einiger Salze in Aceton; E. Franke: Elektri-

sche Leitfähigkeit von Salzen in wässeriger Lösung; Le Blanc: Gesetze der Elektrolyse; F. Quincke: Theorie der elektrochemischen Betriebe; W. Peukert: Elektrolyse mit Wechselstrom; Warburg, Tegetmeier und Roberts-Austen: Elektrolyse von Glas; K. Ochs: Diaphragmen; E. Solvay: Elektrolytische Apparate *290.

Elektricität als Wärmequelle 293; A. Ch. Gerard und E. A. G. Street: Vorrichtung zum Erhitzen von Tiegeln mittels eines elektrischen Lichtbogens *293; C. G. P. de Laval: Schmelzen und Ueberhitzen von Metallen u. dgl. 294; Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rössler: Elektrische Schmelzöfen *295; H. Moissan: Aluminiumcarbid 297; A. Frank: Calciumcarbid; F. Wyatt: Calciumcarbid; Derselbe: Calciumcarbid und Acetylen 298; De Forcrand: Bildungswärme des Calciumcarbids 299; H. v. Perger: Ueber den Wärmebedarf des Calciumcarbids; St. C. Peuchen und P. Clarke: Elektrolytische Concentration von Schwefelsäure *299; Dieselben: Verdampfverfahren für Erdöl u. dgl. 300; P. Stotz: Elektrische Wasserheizvorrichtung; Siemens & Halske: Elektrischer Heizkörper; H. Helberger: Isolirung der Hitzdrähte; Crompton: Elektrische Kochapparate 301; Thomson Electric Welding Comp.: Theilweises Härten von Stahlplatten; A. Lohmann: Metallguss nach dem Slavianoff'schen Verfahren 302; J. Platt: Härten von Sägeblättern; H. Wedding: Benutzung der Elektricität zum Blankglühen des Drahtes; E. Dobson: Elektrisches Glühschweissverfahren; R. Nieczoreck: Elektrisch geheizter Löthkolben; M. Reuland: Elektrischer Funkenzünder; C. Bruckner: Elektrische Gravirmaschine.

Metallgewinnung 302; Elektrolytische Gewinnung von Aluminium; J. Garnier: Wirkung des elektrischen Stromes auf geschmolzene Schwefelmetalle; W. Günther: Anode für elektrolytische Verarbeitung von Erzen *303; H. A. House und R. Symon: Rotirende Elektrode *303; Th. T. Oliver: Gewinnung von Metallen auf elektrolytischem Wege *305; A. Dietzel: Elektrolytische Verarbeitung von Legirungen und Erzen 306; A. Coehn: Elektrolyse; Matthes & Weber: Gewinnung von Zink und Chlor; P. C. Choate: Reinigung von Zinksalzlösungen auf elektrolytischem Wege 307; R. Hundt: Elektrolytische Zinkgewinnung 308; O. Lindemann: Elektrolytische Gewinnung von Zink; F. Mylius und O. Fromm: Herstellung von reinem Zink *311; Gewerkschaften Sicilia und Siegena: Elektrolytische Gewinnung des Zinks 319; R. O. Lorenz: Gewinnung von Zink und Blei auf elektrischem Wege *319; Derselbe: Zink- und Bleigewinnung 322; Cl. Th. J. Vautin: Herstellung eines Alkali- oder Erdalkali-Metalles *326; L. P. Hulin: Herstellung von Legirungen der Alkalioder Erdalkali-Metalle; Hetherington, Hurter und Muspratt: Herstellung von Natrium und Kalium *327; J. D. Darling und H. C. Forrest: Herstellung von Salpetersäure und Alkalimetall durch Elektrolyse *327; F. Oettel: Herstellung von Magnesium aus Carnallit 329; W. Bolton: Werthigkeit von Quecksilber und Kupfer; A. Coehn und O. Lenz: Kupfergewinnung durch Elektrolyse von Kupferchlorid *329; G. Faunce: Silberraffinirung 330; Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rössler: Elektrolytische Scheidung von Gold und Silber; Möbius: Gold- und Silberscheidung *331; Siemens & Halske: Goldgewinnung 332; A. Bock: Elektrolytisch dargestellte Metalle; M. G. Bachimont: Aufschliessung von Antimon, Arsen oder Zinn haltigen Erzen 333; J. Klein: Verdichten und Formen elektrolytischer Metallniederschläge; Société des Cuivres de France: Elektrolytische Niederschlagung und gleichzeitige Verdichtung von Kupfer und anderen Metallen; Sh. O. Cowper-Coles und B. W. Walker: Galvanoplattirverfahren 334; C. Haegele: Erzielung verschieden starker galvanischer Metallniederschläge; H. Boas: Metallspiegel auf elektrischem Wege; C. Endruweit: Elektrolytische Herstellung von Metallpapier; J. Sachs: Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung von Metallpulver;

O. Schmidt: Schützen von Eisen oder Stahl gegen Rost; E. Jordis: Galvanoplastik und Galvanostegie in milchsaurer Lösung 335; Ch. L. Burdett: Galvanische Aetzung; G. J. Fowler: Silberlegirungen; B. Neumann und Andere: Elektrolytische Bestimmung von Metallen; A. Kreichgauer: Bleibestimmung durch Elektrolyse.

Herstellung unorganischer Stoffe 336; G. v. Knorre und M. Pückert: Darstellung von Chlor bei der Elektrolyse von Salzsäure; F. Oettel: Elektrolyse von Salzsäure ohne Membran 337; Anciennes salines domaniales de l'Est: Elektrolytisches Diaphragma; A. Sinding-Larsen: Vorrichtung zur Elektrolyse *338; Derselbe: Elektrolyse mit Quecksilberkathode *339; C. Kellner: Apparat zur Elektrolyse mittels ruhender Quecksilberkathoden *339; Derselbe: Elektrolytische Gewinnung von Chlor, Natriumhydrat und Ammoniak *341; C. T. J. Vautin: Herstellung von Aetzalkalien *342; F. M. Lyte: Elektrolytisches Verfahren *343; A. Riekmann: Elektrolytisches Diaphragma 344; C. Kellner: Elektrolytische Zersetzung von Alkalisalzen; Parker und Robinson: Elektrolytische Zersetzung von Alkalisalzen; C. Pieper: Diaphragmenkasten für elektrolytische Zwecke *345; Kiliani, Suter und Elektrochemische Werke: Diaphragmenkasten für elektrolytische Zwecke; L. P. Hulin: Verfahren zur Herstellung von Alkali und Alkalimetalllegirungen 346; Th. Craney: Apparat zur elektrischen Zersetzung von Salzlösungen *346; Derselbe: Elektrolytischer Zersetzungsapparat 347; L. P. Hulin: Elektrolyse von Salzen unter Anwendung von Filterelektroden *348; J. Hargreaves und Th. Bird: Elektrolyse von Salzlösungen *349; C. Höpfner: Elektrolytische Erzeugung von Chlor 350; H. Thofehrn: Elektrolytischer Apparat *350; E. Solvay: Herstellung unterchlorigsaurer Salze 352; O. Knöfler und F. Gebauer: Apparat zur Elektrolyse von Lösungen mittels doppelpoliger Elektroden *352; Elektricitäts-Gesellschaft vorm. Schuckert & Cp.: Darstellung von chlorsauren Alkalien durch Elektrolyse 354; H. Blumenberg: Elektrolytische Gewinnung von Chloraten und Bromaten *356; C. Haeussermann: Betriebskosten einer elektrolytischen Anlage für Alkali und Chlor 357; P. Schoop: Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen 360; F. Oettel: Herstellung von Kaliumchlorat 361; Kellner: Elektrolyse von Salzlösungen mit Quecksilberkathoden *364; Cassel: Elektrolyse von Chlornatriumlösung 365; Gautier: Elektrolyse von Chlornatriumlösungen 366; Solvay & Cp.: Elektrolyse von Alkalichloriden; R. Löwenherz: Natriumsulfat durch Elektrolyse; K. Elbs und O. Schönherr: Bildung von Ueberschwefelsäure 367; J. B. Tibbits: Elektrolytische Herstellung von gefärbtem Bleiweiss; A. B. Brown: Herstellung von Bleiweiss 368; R. P. Williams: Herstellung von Bleiweiss; E. Andreoli: Apparat zur gleichzeitigen Erzeugung von Ozon und Licht; A. Schneller und W. J. Wisse: Ozon; H. Tindal: Ozonerzeugungsapparat 369; Derselbe: Ozonerzeugung; Siemens & Halske und O. Keferstein: Bleichen mit Ozon; F. Bell: Elektrolytische Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff *370.

Organische Verbindungen 370; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Amidophenolderivate durch elektrolytische Reduction von aromatischen Aminen; Dieselben: Elektrolytische Darstellung von Amidophenolen der Chinolinreihe 371; Dieselben: Alkylirte Amidophenolabkömmlinge durch elektrolytische Reduction 374; Dieselben: Amidophenolcarbonsäureester 376; Badische Anilin- und Sodafabrik: Naphtazarin 378; A. A. Noyes und A. A. Clement: Elektrolytische Reduction der p-Nitrobenzoësäure 378; W. Löb: Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen 379; Faure: Herstellung von Calciumcyanat; Readmann: Herstellung von Cyaniden; Göbel: Herstellung von Berlinerblau.

Sonstige gewerbliche Verwendung der Elektrolyse 379; K. Kellner: Elektrische Bleiche; N. W. Agloblin: Elektrische Bleiche 381; Hargreaves und Bird: Elektrischer Bleichapparat *382; L. J. Matos: An-

wendung der Elektricität zum Bleichen der Gespinnstfaser; E. Hermite, E. J. Paterson und Ch. F. Cooper: Elektrolysirte Desinfectionsflüssigkeit 383; Dieselben: Anode für elektrolytische Wasserreinigung *383; Roscoe und Lund: Elektrische Abwasserreinigung; G. Oppermann: Elektrolytische Reinigung von Wasser 384; Siemens & Halske und Keferstein: Ozon-Bleichanlage; Fölsing: Elektrische Gerbung 385; Javaux und Gallois: Reinigung von Zuckersäften 388; Daix: Elektrolytische Reinigung von Zuckersäften; F. J. Moller: Herstellung von Hefe.

Neue Bücher 390; Allgemeine Elektricitätsgesellschaft: Elektrische Kraftübertragung und Kraftvertheilung; M. L. Blanc: Lehrbuch der Elektrochemie; W. Borchers: Elektro-Metallurgie; O. Fröhlich: Ueber Isolations- und Fehlerbestimmungen an elektrischen Anlagen; Haeussermann: Die Elektricität im Dienste der chemischen Industrie; H. Jahn: Grundriss der Elektrochemie; G. Kapp: Elektrische Kraftübertragung 391; G. Langbein: Vollständiges Handbuch der galvanischen Metall-Niederschläge; R. Lüpke: Grundzüge der wissenschaftlichen Elektrochemie; H. Ostwald: Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre; R. Rühlmann: Grundzüge der Elektrotechnik; P. Schoop: Die Secundär-Elemente; E. F. Smith: Elektrochemische Analyse; F. Vogel: Theorie elektrolytischer Vorgänge; B. Wiesengrund: Die Elektricität.

IV. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; unorganisch.

(Seite 392 bis 541.)

Schwefel, Schwefelsäure 392; A. Buisine: Gewinnung von Schwefel aus Schwefelkies; A. E. Broadberry: Gewinnung von Schwefel; G. Lunge und Gladding: Bestimmung des Schwefels in Schwefelkies; P. W. Hofmann und G. Lunge: Plattenthurm nach Lunge-Rohrmann in der Schwefelsäurefabrikation; J. A. Bachmann: Gloverthurm-Steine; G. Lunge und G. Porschnew: Theorie des Bleikammerprocesses; A. M. Benker: Schwefelsäurefabrikation 393; J. Levinstein: Concentrationsapparat für Schwefelsäure 394; G. Krell: Concentrationsapparat für Schwefelsäure *394; A. Junge: Pattinsonirtes Blei oder Zinkentsilberungsblei 395; W. Möller: Geschichte der Entwickelung der Schwefelsäurefabrik in Unter-Heiligenstadt 402; E. Candiani: Schwefelsäureindustrie Italiens; G. Lunge: Gehaltsbestimmung der rauchenden Schwefelsäure 403; H. Arctowski: Einwirkung von Hitze auf Schwefelkohlenstoff; K. B. Lehmann: Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel.

Ammoniak 404; W. T. Tew: Verarbeitung von Ammoniakwasser; H. F. Müller: Herstellung von Salmiakgeist aus Gaswasser; W. Stevenson: Ammoniumsulfatfabrikation 407; F. Hlavati: Erzeugung von Ammoniak aus atmosphärischem Stickstoff; H. Grahl: Düngewerth von Ammoniumsulfat 408; W. Smith, W. R. E. Hodgkinson und N. E. Bellairs: Ammoniaksalze; C. Raspe: Reindarstellung von kohlensaurem Ammoniak.

Kalisalze 409; Kloos: Ausdehnung der Kalisalzlagerstätten; H. Reichardt: Reinigung übelriechender Schlempeofengase; Kalilauge 410; F. Hurter: Elektrolytische Herstellung von Chlor und Kali; W. E. Garrigues: Bestimmung von Kalium in Düngemitteln; A. Kreider: Bestimmung von Kalium.

Chlornatrium und Salinenwesen 411; Salz in der Provinz Hannover;

B. Kosmann: Rothes jüngeres Steinsalz 414; Cabolet: Gasausströmung der Soolquelle in Sülldorf bei Magdeburg; Menzel: Spritzverfahren zum Lösen des Steinsalzes; Th. Craney: Salzreinigungsapparat *415; E. Windakiewicz: Tiefbohrung zu Zwolka; Russlands Salzvorkommen; Cramer: Salzwerk zu Bex 416.

Soda, Natron und Sulfat 416; E. Carthaus: Natriumbicarbonat und Soda; Derselbe: Herstellung von Natriumbicarbonat 417; H. Schreib: Ammoniaksoda; B. Peitzsch: Herstellung von Alkalisulfiden und Soda 418; D. H. Attfield: Untersuchung natürlich vorkommender erstarrter Natriumsulfatseen in Wyoming 419; E. Sidler: Alkalithiosulfat 420; E. Dresel und J. Lennhof: Darstellung von neutralem Natriumcarbonat, neutralem Natriumsulfit 421; M. Prentice: Doppelsalz von Natriumsulfit und Natriumcarbonat; R. E. Chatfield: Verwerthung von Natriumbisulfat 422; R. Payelle und E. Sidler: Darstellung von Natriumbisulfit; E. Sidler: Alkalithiosulfat auf trockenem Wege 423; Craney: Herstellung von Aetznatron; H. Neuendorf: Caustisiren von Alkalicarbonaten; W. Garroway: Herstellung von Aetznatron und Salpetersäure 424; N. Basset und W. v. Baranoff: Herstellung von Aetzalkalien und Chlor aus Chloralkalien; E. de Haën: Darstellung von Alkalisuperoxyd 426; B. Fischer: Ammonium 427; v. Kalkstein, Gebr. v. Schenk, Kissling und J. Brand: Polysulfin; F. Scheiding: Alkalimetrie 428; A. E. Fletcher und K. Jurisch: Chemische Fabriken Englands.

Chlor 432; Elektrolytische Herstellung von Chlor und Chlorwasserstoff; Salzsäurecondensation; G. Lasche: Der Lunge-Rohrmann'sche Plattenthurm; G. Schuler: Wassermesser für Salzsäurecondensationsthürme *432; Lorenz: Herstellung von Salzsäure; H. Loesner: Gewinnung von Chlor aus Gasgemischen 433; Verein chemischer Fabriken: Herstellung von Chlor *433; Wallis Chlorine Syndicate: Chlordarstellung aus Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure 437; J. B. Hilliard: Herstellung von Chlor aus Salzsäure und Salpetersäure *437; G. Lunge und H. Pellet: Darstellung von Chlor aus Salzsäure mittels Salpetersäure 438; Regeneration der Salpetersäure aus der Nitrose 445; R. Hasenclever: Herstellung von Chlorkalk 446; R. J. Bayer: Gewinnung von Kaliumchlorat 447; F. A. Gooch und A. Kreider: Nachweis von überchlorsauren Alkalien bei Gegenwart von Chloriden, Chloraten und Nitraten; R. Fresenius: Nachweis und quantitative Bestimmung des chlorsauren Kalks in Chlorkalk 448; D. A. Kreider: Bestimmung der Perchlorate.

Brom und Jod 448; Arctowski: Brom; F. Hundeshagen: Jodhaltige Spongien; W. Wense: Bestimmung von Brom neben Chlor; Strindberg: Jod; J. Knobloch: Dasselbe; R. T. Plimpton und J. C. Chorley: Feststellung des Titers von Jodlösungen.

Salpetersäure und Nitrite 448; Nitrathaltige Thone in Oberägypten; Südafrikanische Nitratlager 449; H. A. Frasch: Darstellung concentrirter Salpetersäure *449; P. Prentice: Ununterbrochene Darstellung von Salpetersäure *450; P. E. Hallwell: Herstellung von Salpetersäure 451; Ruer: Reinigung des Kalisalpeters von Kaliumperchlorat 452; M. Goldschmidt: Nitrite 453; Derselbe: Darstellung von Nitriten; J. König und E. Haselhoff: Wirkung saurer Gase auf Pflanzen 454.

Sprengstoffe 456; M. Wagner: Herstellung von Sprengstoffen aus Salpeter und Harzen; Chemische Fabrik Griesheim: Herstellung von Sprengstoffen; Dieselbe: Sprengstoff; Dieselbe: Pentanitrophenyläther als Sprengstoff 458; Dieselbe: Trinitranilin; P. Seidler: Sprengmittel; Rheinisch-Westfälische Sprengstoff-Actiengesellschaft: Nitropentaerythrit zur Herstellung rauchlosen Schiesspulvers 459; M. E. Leonard: Nitroglycerinhaltiges Schiesspulver 460; M. v. Förster: Rauchschwaches voluminöses Jagdpulver; O. Guttmann: Verwerthung der Abfallsäuren in Nitroglycerin-

fabriken 461; J. E. Blomen: Praktische Gesichtspunkte bei der Fabrikation des Nitroglycerins 462; G. E. Barton: Prüfung des zur Nitroglycerinfabrikation zu verwendenden Glycerins; J. Lewkowitsch: Prüfung von Dynamitglycerin; H. Maxim: Fulminathaltige Zündmasse 463; Explosionen der Schiesswollpulver 464; A. Frank: Dynamitexplosionen; J. Kolonits: Patronenhülse für hygroskopische, auf der Verwendung von Ammonsalpeter beruhende Sicherheitssprengstoffe; L. H. Rentzsch: Eine Zündschnur 465; W. P. Ferguson: Dynamitpatronenzünder; M. Lemcke: Sicherheitszünder für Zündschnuren; V. Adler: Füllvorrichtung für Zündhütchen 466; Gaupiliat & Cp.: Elektrischer Zünder 467; J. v. Lauer: Detonationszündung; Derselbe: Percussionszündung; L. Jaroljmek, Sprengarbeit in Schlagwettergruben 468; R. Lamprecht: Sprengstoffe für Schlagwettergruben; F. Pospisil: Untersuchung von Sicherheitssprengstoffen 469; Winkhaus und Brookmann: Versuche über das Verhalten der im Oberbergamtsbezirk Dortmund beim Grubenbetrieb verwandten Sprengstoffe 470; W. Macnab und E. Ristori: Wärmeentwickelung bei der Explosion von Sprengstoffen 472.

Phosphate und künstliche Düngemittel 475; Phosphoritbergbau in Nassau; H. Malbot: Algierische Phosphate; Die Phosphatminen von Tébessa; E. A. Schneider: Gewinnung von Phosphorsäure als Alkaliphosphat 476; R. Holverscheit: Herstellung von Alkaliphosphaten; Th. Goldschmidt: Darstellung von Alkaliphosphaten 477; H. J. Merck: Schachttrockner für Superphosphat *477; Dannien: Herstellung von Superphosphat 478; J. Stoklasa: Superphosphate; M. Gerlach: Verhalten der wasserlöslichen Phosphorsäure im Boden 480; A. Smetham: Einfluss von Eisen- und Aluminiumoxyden auf das Zurückgehen der Superphosphate 481; E. Bartz: Herstellung an citratlöslicher Phosphorsäure reicher Thomasschlacke 482; O. Pieper: Herstellung eines citratlösliche Phosphorsäure enthaltenden Düngemittels; A. Forschepiepe: Herstellung künstlicher Thomasschlacke; Attimont: Wirkung des beim Mahlen von Thomasschlacke entstehenden Staubes; E. Meyer: Aufschliessen der Thomasschlacke 482 und 483; A. Harpf: Krystallisirte Martinschlacke 483; M. Märcker: Düngemitteluntersuchung; Derselbe: Werthschätzung der Thomasmehle 484; G. Hoyermann: Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 485; W. Hoffmeister: Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in den Thomasschlacken 486; C. Reinhardt: Bestimmung der Gesammtphosphorsäure in Thomasschlacken 488; Dr. Brunner u. A.: Untersuchungsverfahren der Kunstdüngemittel 489; G. Paturel: Wirkungswerth phesphorsäurehaltiger Düngemittel 498; A. A. Blair und J. E. Whitfield: Ammoniumphosphomolybdat; R. de Roode: Bestimmung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure; H. Neubauer: Phosphorsäurebestimmung nach dem Molybdänverfahren 499; J. Hanamann: Phosphorbestimmung mittels Molybdänlösungen; V. Edwards: Bestimmung löslicher Phosphorsäure; E. G. Runyan und H. W. Wiley: Bestimmung kleiner Mengen Phosphorsäure; C. Antz: Knochenmehl 500; H. Lasne: Bestimmung der Thonerde in Phosphoriten; O. Pitsch und J. van Haarst: Nitrate als Düngemittel; Heiber: Stickstoffbestimmung im Peruguano; Th. Pfeifer und H. Thurmann: Bestimmung des Nitratstickstoffes neben organischem Stickstoff im thierischen Dünger 501; R. de Roode: Bestimmung von Kali in Düngemitteln.

Magnesium-, Strontium- und Aluminium-Verbindungen 501; T. B. Dupré jun.: Metalle nicht angreifende Chlormagnesiumlauge; C. Kippenberger: Magnesiumcarbonat 502; H. Endemann: Nutzbarmachung der bei der Darstellung von Kohlensäure aus Magnesit erhaltenen Magnesia; W. Pataky: Aufschliessen schwer- bez. unlöslicher Verbindungen; F. Murke: Untersuchung von Strontianhydrat und Glühmassen; D. A. Peniahoff: Alkalialuminat 503.

Bleiverbindungen 503; E. van den Hoff: Herstellung von Bleiweiss; J. S. M. Arthur: Herstellung von Bleiweiss 504; J. V. Walton: Kammer zur Herstellung von Bleiweiss nach holländischer Methode 505; A. J. Smith: Herstellung von Bleiweiss; J. Marx: Herstellung von Plumbaten 506; G. Kassner: Herstellung von Bleioxyd; Derselbe: Erdalkali der Polybleisäuren; B. Grützner und M. Höhnel: Metaplumbate.

Sonstige Verbindungen 507; R. Alberti: Weisse Deckfarbe; M. N. D'Andria: Eisenroth 508; Ch. A. Burghardt: Eisenchlorid in feste Form überzuführen; H. Thofehrn: Darstellung von Halogenmetallen; C. A. O. Rosell: Ferrate; L. Moeser: Eisensaure Salze 509; W. Spring: Künstlicher Zinnober; H. Baubigny: Antimonzinnober; H. & W. Pataky: Aufschliessen von Silicaten; E. Dresel und J. Lennhoff: Herstellung von Borax 510; Chemische Fabrik Bettenhausen Marquardt & Schulz: Herstellung von Borsäure und Borax; R. Fresenius und E. Hintz: Bestimmung des Urans in Phosphorsäure und Arsensäure enthaltenen Erzen 511; R. Lorenz: Herstellung von Zinntetrachlorid; G. Rauter: Ferroyankupfer; G. Friese: Herstellung von Kupfervitriol mittels Schwefligsäure; H. N. Warren: Trennung von Kupfer- und Zinkverbindungen; G. Lunge: Analyse von Weissblech; L. Schmelck: Norwegische thorium- und yttriumhaltige Mineralien 512; G. P. Drossback: Glühkörperoxyde; V. Meyer, W. Riddle und Th. Lamb: Bestimmung von Schmelzpunkten bei Glühhitze 513; Heräus: Flusssäure in Hartgummiflaschen; E. Franck: Die chemische Industrie Frankfurts.

Kohlensäure, Sauerstoff, Wasserstoff 514. G. Schütz: Kohlensäuregewinnung; A. Knoop: Apparat zur Gewinnung von Kohlensäure; A. van Berkel und R. Fliess: Gewinnung von Kohlensäure; Giesecke: Flüssige Kohlensäure; A. Liversidge: Krystallisirtes Kohlendioxyd; H. Endemann: Verwerthung der bei der Darstellung von Kohlensäure aus Magnesit als Nebenproduct erhaltenen Magnesia; F. A. Gooch und J. K. Phelps: Bestimmung von Kohlensäure; F. Wegg: Retorte zur Gewinnung von Sauerstoff; O. Brunck: Ozon; M. Schröter: Sauerstoffgewinnung mittels verflüssigter Luft *515; Wasserstoff 518; W. Spring: Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd; R. Wolffenstein: Wasserstoffsuperoxyd; J. W. Brühl: Wasserstoffsuperoxyd.

Wasser und Eis 518; K. Natterer: Meerwasser; B. Fischer: Leitungswasser der Stadt Breslau 519; Davids: Bakteriengehalt des Flussbodens; C. Amthor und J. Zink: Rheinwasser 520; F. Fischer: Beurtheilung von Wasserversorgungsanlagen; J. A. Rosenblum: Bildung von Schwefelwasserstoff 522; Ph. Forchheimer und J. Röttinger: Wasserversorgung: Brenner u. A.: Wasserversorgung in Bayern; Wagner: Quellfassung der Wasserversorgungsanlage Nürnbergs *523; Intze: Thalsperre des Wasserwerks der Stadt Remscheid; J. Röttinger: Wasserversorgung; B. Salbach: Wasserwerke mit Grundwassergewinnung; H. Höfer: Aschenhalden; E. Schmidt: Kalkseifen im Dampfkessel. — Wasserreinigung 524; B. Kröhnke: Trommelförmige Filter; H. Crot: Schnellfilter; G. Fuhrken: Filtervorrichtung 525; W. Gotzky: Filteranlage; F. H. Pott: Steriles Filter; C. Piefke und J. Dege: Vorrichtung zum Auswaschen von Filterkies; Kurth: Thätigkeit der Filteranlage des Wasserwerkes zu Bremen; G. Kabrhel: Sandfiltration; R. Schröder: Betriebssandwäschen; E. Grahn: Sandfilteranlage; Fischer: Sandplattenfilter; A. Lübbert: Eisenausscheidung aus Grundwasser; M. Traube: Keimfreies Trinkwasser; F. Bordas und Ch. Gérard: Reinigung von Wasser 526; H. Schüssler, N. Yagn und J. Nagel: Wassersterilisirapparate; A. L. G. Dehne: Wasserreinigung; A. Nieske: Reinigung von Kesselspeisewasser; O. Lauffer: Kesselsteinmittel; Nösselt: Reinigung des Kesselspeisewassers; A. Reinecken: Kipptrog für Wasserreinigungsapparate; R. Deissler: Auslauge- und Klärapparat; R. Kron und J. Luzar: Wasserreinigungsvorrichtung 527;

J. B. E. Delhotel: Reagentienvertheiler; A. Proskowetz: Wasserreinigung; W. D. Scott-Moncrieff: Vorrichtung zur Reinigung von Abwässern; W. Bruch: Abwasserreinigung; W. J. Dibdin und J. Clark: Filtration des Kloakenwassers; H. Krieg: Schleudervorrichtung; H. Beckurts: Veränderungen des Wassers der Oker und Aller durch die Abwässer der Chlorkaliumfabrik der Gewerkschaft Thiederhall 528; R. Emmerich und E. Weibel: Durch Bakterien erzeugte Seuche unter den Forellen; E. Donath: Abwasser einer Hutfabrik; A. Bömer: Molkereiabwässer; B. Fischer: Städtisches Kanalwasser von Breslau; H. Kämmerer und H. Schlegel: Verunreinigung der Pegnitz; H. J. van't Hoff: Selbstreinigung der Maas 529. — Mineralwasser 529; Ferry Manufacturing Comp. und J. L. Mendl: Vorrichtungen zum Sättigen von Flüssigkeiten mit Kohlensäure; W. Kalman: Vergiftung durch Sodawasser; W. Beins: Sättigung von Wasser mit Kohlensäure; F. Parmentier: Mineralwässer; Liebreich und C. Glücksmann: Künstliche Mineralwässer; J. Casares: Fluorgehalt von Mineralwässern. — Kälte und Eis 529; A. Osenbrück: Kälteerzeugung; M. Frank und P. Stahl: Kohlensäurekältemaschine; M. Wanner: Schwefelkohlenstoffmaschine 530; F. Pich: Kaltluftmaschine; F. Stein: Stopfbüchse; J. Sedlacek: Verdichter; G. Schacke: Klareisapparat; P. Stahl und J. Stein: Eisschrank; E. Kreft: Kühler; H. Mähe Nachf.: Kühlvorrichtung; L. Born: Kühlthurm; Maschinenfabrik Grevenbroich: Wärmeaustauschvorrichtung; O. Wehrle und E. Fehr: Wärmeaustauschvorrichtung; A. Böttcher: Ammoniakeismaschine; C. Linde: Kältemaschinen; C. Schmitz: Ammoniakcompressionsmaschinen; H. Lorenz: Absorptionskühlmaschinen; R. Mollier: Kohlensäure 531; H. Lorenz: Verwendung künstlicher Kälte; Döderlein: Ammoniakmaschine nach Linde; W. Goslich: Linde'sche Eismaschine; A. C. Christomanos: Künstliches Eis; M. Altschul und Welter: Anwendungen der tiefen Temperaturen im Pictet'schen Laboratorium 532.

Neue Bücher 534; Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte; R. Arendt: Anorganische Chemie in Grundzügen; Derselbe: Grundzüge der Chemie; Derselbe: Bildungselemente und erziehlicher Werth des Unterrichts in der Chemie; F. Bauke: Die Raoult'sche Gefriermethode; H. Behrens: Anleitung zur mikrochemischen Analyse; K. v. Buchka: Physikalisch-chemische Tabellen; F. W. Dafert: Collecçao dos Trabalhos Agricolas; O. Dammer: Handbuch der chemischen Technologie 535; R. Fresenius: Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse; A. und H. Frickhinger: Katechismus der Stöchiometrie; C. Friedheim: Einführung in das Studium der qualitativen chemischen Analyse; O. Guttmann: Die Industrie der Explosivstoffe; A. Haller: L'industrie chimique; G. Halphen: L'industrie de la soude 536; K. Hoffmann: Reichschemikerkalender; K. W. Jurich: Ueber Gefahren für die Arbeiter in chemischen Fabriken; F. Krafft: Kurzes Lehrbuch der Chemie; U. Kreusler: Einführung in die qualitative chemische Analyse; G. Lunge: Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige; L. Medicus: Kurze Anleitung zur Maassanalyse 537; Victor Meyer: Probleme der Atomistik; S. J. v. Romocki: Geschichte der Explosivstoffe; H. E. Roscoe und A. Classen: Lehrbuch der anorganischen Chemie; F. Sachs: Congrès international de chimie appliquée; F. W. Schmidt: Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie; L. Schucht: Die Fabrikation des Superphosphats und Thomasmehls; K. Seubert: Einleitung in das Studium der Chemie; A. Smolka: Lehrbuch der anorganischen Chemie 538; A. Welter: Die tiefen Temperaturen.

Statistik 538; Gewinnung von Salzen in Deutschland im Jahre 1894; Einfuhr und Ausfuhr Deutschlands an chemischen Fabrikaten im Jahre 1894; Die Salinen Bayerns 541; Stein-, Sud- und Seesalz-Production; Schwefelproduction Italiens.

V. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; organisch.

(Seite 542 bis 731.)

Alkoholpräparate 542; N. Caro: Herstellung von Alkohol aus Calciumcarbid; Cari-Mantrand: Reinigung des Aethylalkohols von zugesetztem rohem Holzgeist; Lassar-Cohn: Kenntniss des Aethers 543; A. Bauschlicher: Herstellung von Aceton; E. R. Squibb: Darstellung des Acetons 544; E. H. Keiser und M. B. Breed: Einwirkung des Magnesiums auf die Dämpfe von Alkoholen und eine neue Darstellungsweise des Allylens; Altschul: Kritische Temperatur als Kennzeichen der Reinheit 545; P. Klason: Darstellung von Trichlormethylschwefelchlorid unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefelchlorid.

Organische Säuren (einschl. Cyanverbindungen) 546; Van dem Bosche: Beseitigung der Essigälchen 546; R. Schiff: Thioessigsäure; F. Koch: Mitteleuropäische Galläpfel 547; A. Girard: Bestimmung der Gerbsäure; T. L. Phipsom: Citronensäure; Capitaine & Hertlings: Darstellung von Oxalsäure; H. Aitken: Cyangewinnung; J. F. Hornig: Darstellung der Cyanide der Alkali- bez. Erdalkalimetalle 548; Chemische Fabriks-Actien-Gesellschaft: Cyan- bez. Ferrocyanalkalien; Goerlich & Wichmann: Darstellung von Ferrocyanalkalien 549; C. Beck: Darstellung von Ferricyanalkalium 550; H. W. Crowther, Ch. Rossiter und G. St. Albright: Reinigung von Cyanalkalien; British Cyanides Company: Herstellung von Rhodanverbindungen 551; A. Goldberg und W. Siepermann: Darstellung von Rhodansalzen 552; J. E. Clennell: Bestimmung von Alkalihydraten bei Gegenwart von Alkalicyaniden 553; E. A. Schneider: Nachweis kleiner Mengen Kaliumcyanats im Cyankali.

Aromatische Verbindungen 553; F. Heusler: Braunkohlentheer; E. Bamberger und Fr. D. Chattaway: Picen; O. Döbner: Chinolinbasen im Braunkohlentheer 554; F. B. Ahrens: Steinkohlentheerbasen; H. Köhler: Anthracenbildung bei der Destillation roher Carbolsäure; Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis: Ausscheiden des Thiophens aus Rohbenzol; Holde: Unterscheidung von Benzol und Erdölbenzin; E. Straub: Herstellung von Hydrazoverbindungen 555; H. Baum: Darstellung von Dioxybenzaldehyden; Kalle & Cp.: Amidobenzylalkohol 556; E. Bamberger: Krystallisirtes p-Nitrodiazobenzolnitrat 557; E. Täuber: Darstellung von p-Amidophenol; O. N. Witt: Darstellung von p-Phenylendiamin durch Reduction von Amidoazobenzol; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Dialkylirte Tetrazomonoamidoverbindungen der Benzidinreihe 558; A. Wohl: Reduction von aromatischen Nitroverbindungen in alkalischer Lösung 559; Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation: Dichlortoluidin; C. Beck: Darstellung von o-Nitro-p-benzoësulfosäure; P. Schultze: Herstellung von Benzoësäure bezw. Benzaldehyd 560; Basler chemische Fabrik Bindschedler: Anilin-o-sulfosäure; Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning: Sulfosäuren schwefelhaltiger Basen 561; L. Lederer: Aromatische Oxycarbonsäuren; E. Merck: Brenzcatechin; Derselbe: Herstellung von Brenzcatechin; G. Tobias: Brenzcatechin 562; Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering): Herstellung von Brenzcatechinabkömmlingen 563; Dieselbe: Herstellung von Hydrochinon 564; Dieselbe: Hydrochinoncarbonsäure und deren Homologen; Leonhardt & Cp.: Darstellung einer Mononitrosoverbindung des Dimethyl-m-amido-p-kresols; Dieselben: Darstellung von Nitrosomethyl- bez. äthyl-m-amidokresol 565; Dieselben: Nitroso-m-amido-p-kresol; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Darstellung von alkylirten m-Amidophenolen; Dieselben: Darstellung von

Amidotolylphenylamin 566; Dieselben: m-Oxy-phenyl-p-amido-o-toluidin; Dieselben: Säureabkömmlinge von m-Amidoalkyldiamidobenzhydrolen 567; Dieselben: Darstellung von m-Amido-phenoldisulfosäure; Dieselben: Indol 568; K. Oehler: Darstellung von Amidophenol und Amidokresolsulfosäuren; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation: Herstellung von Amidotriazinen 569; Gesellschaft für chemische Industrie: Verfahren zur Darstellung der Oxybenzylidenverbindungen der p-Amidophenolalkyläther; Dieselben: Oxyleucobasen der Triphenylmethanreihe 570; Vict. Meyer: Esterbildung aromatischer Säuren; Badische Anilin- und Sodafabrik: Herstellung von Phenylendiamindisulfosäure 571; Dieselbe: Darstellung von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen; Dieselbe: Darstellung von Diazoverbindungen aus Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen 572; Dieselbe: Darstellung von Nitrosaminen 573; A. Wohl: Amidophenolabkömmlinge 574; Derselbe: Aromatische Hydroxylaminverbindungen 575; A. Thauss: Darstellung einer Thiobase des Diamidodiphenylmethans; W. Eschweiler: Methylirte Diamine 576.

Naphtalinabkömmlinge 576; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Naphtolsulfosäuren; Dieselben: Substituirte Naphtylendiamine 577; Dieselben: Darstellung eines Gemisches zweier Dioxynaphtalindisulfosäuren 578; Dieselben: Naphtsultamdisulfosäuren 579; Naphtsultamtrisulfosäuren 580; Dieselben: Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure 581; Dieselben: Trioxynaphtalinsulfosäure; Dieselben: Dioxynaphtalinsulfosäuren 582; Dieselben: Amidonaphtolsulfosäuren; Dieselben: Amidonaphtoldisulfosäure 583; Dieselben: Amidonaphtolsulfosäuren 584; Dieselben: Herstellung einer β-Amidonaphtoldisulfosäure 585; Dieselben: Darstellung eines aus wechselnden Mengen von β_1-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure 586; Dieselben: Darstellung von Phenyl-p-amidonaphtyl-o-toluidin 587; Dieselben: Amidophenolsulfosäure 588; Badische Anilinfabrik: Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_4-monosulfosäure; L. Casella & Cp.: Darstellung von γ-Phenylamidooxynaphtalinsulfosäure; Dieselben: Perichlornaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure 589; Dieselben: Darstellung der β_1-Phenylamido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure 590; Dieselben: Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure; Dieselben: Isomere Amidonaphtolsulfosäuren 591; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Oxytoluylsäure; Dieselben: Darstellung von Oxytoluylsäure; Dieselben: α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure; Dieselben: Darstellung von α-Naphtoldisulfosäuren 592; Dieselben: Darstellung von Diamidodinaphtylmethandisulfosäure 593; Kalle & Cp.: Darstellung der β-Naphtol α_2-säure 594: Dieselben: Darstellung von o-Toluylsäure; Dieselben: Kresol; Dieselben: Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β_2-sulfosäure; Dieselben: Naphtoldisulfosäure 595; Dieselben: Darstellung der α_1-Naphtylamin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure; G Tobias: Darstellung der $\alpha_1\beta_1$-Naphtylaminsulfosäure; A. Fischesser & Cp.: Naphtylendiaminsulfosäuren; J. Wiess: Darstellung von α- und β-Naphtylglycin 596; Basler chemische Fabrik Bindschedler: Darstellung der Dioxynaphtalinsulfosäure; J. Tcherniac: Phtalonsäure durch Oxydation von Naphtalin mittels Permanganaten; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Reinigung von Rohanthracen 597; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: β-Anthrachinoncarbonsäure; Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer: Abscheidung organischer Basen 598; F. Heusler und J. Herde: Bestimmung des Paraffins in Rohanthracen; H. Wislicenus und L. Kaufmann: Amalgamirtes Aluminium.

Arzneimittel 599; E. Merck: Eisenhämol; Hommel: Darstellung von reinschmeckendem flüssigem Haemoglobin aus Thierblut; A. Liebrecht und F. Röhmann: Jodverbindungen der Eiweissstoffe; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Herstellung einer resorbirbaren Eisenverbindung 600; R. Neumeister und M. Matthes: Abscheidung von Deuteroalbumosen; B. Tollens: Herstellung von Formaldehyd; R. Richter: Des-

infections- und Conservirungsmittel; G. Romijn, Th. Salzer und M. Klar: Bestimmung von Formaldehyd 601; L. Lewin: Desinficirende Eigenschaften des Formaldehyds; L. Lederer: Gewinnung reiner Phenole; O. Helmers: Löslichmachen von Phenolen, Kohlenwasserstoffen und anderen Körpern; Derselbe: Tumenole 602; E. Jacobsen: Thiole; A. Schneider: Werthbestimmung von Kresol 603; Hähle und Seifert: Werthbestimmung von Guajacol; A. Béhal und E. Choay: Kreosot aus Buchenholz und Eichenholz; Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering): Darstellung von Vanilin; Homologe des Vanilins; Dieselbe: Darstellung von Vanilin 604; W. Majert: Darstellung von Vanilin 605; M. C. Traub: Verfahren zur Darstellung von Oxyaldehyden der aromatischen Reihe; Fabriques de produits chimiques: Künstlicher Moschus aus Hydrinden 606; Dieselben: Künstlicher Moschus; Basler Chemische Fabrik Bindschedler: Darstellung von Benzoësäuresulfinid 607; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Darstellung der Benzamid-o-sulfosäure; Burkard und Seifert: Conservirende Wirkung von Saccharin; R. Hefelmann und R. Seifert: Saccharine des Handels; J. D. Riedel: Para-Phenetolcarbamid bez. Para-Anisolcarbamid; J. D. Riedel: Darstellung von Di-p-Phenetidyloxamid 608; Derselbe: Acetylamidophenylhydrazin; Derselbe: Acetylamidophenylhydrazin 609; Derselbe: Benzylphenetidin; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Acetylverbindungen der Gallussäureanhydride 610; Dieselben: Halogenessigsäureanilide; Dieselben: Darstellung von in Wasser löslichen ω-Sulfosäuren des Acetanilids 611; Dieselben: Darstellung von Salicylsäurelactylamidophenylester 612; E. Merck: Darstellung von Guajacol; Derselbe: Guajacoläthylenäther; Derselbe: Höhere Homologe des Brenzcatechins 613; Derselbe: Herstellung von Skopoleïnen; Derselbe: Herstellung von Laktyltropeïn; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Pyrazolderivate; Darstellung von Methenylverbindungen; Dieselben: Darstellung von p-Acetäthylamidophenyläthylcarbonat 614; Dieselben: Darstellung der γ-Phenolchinoline; Dieselben: Darstellung von p-Amido-γ-phenylchinolin 615; Dieselben: Darstellung von p-Oxy-γ-phenylchinaldin; Dieselben: Darstellung von Isochinolin; Dieselben: Darstellung der γ-Phenolchinaldine; Dieselben: p-Methyl-m-jod-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure 616; Dieselben: Pyridinabkömmlinge; Dieselben: Verfahren zur Darstellung von o-aethylirten 1.3-Ketonsäureäthern; Dieselben: Antipyrin; F. Stolz: Antipyrinsynthese; Knoll & Cp.: Ferropyrin; A. Einhorn: Hexahydrirte m-Oxycarbonsäuren der Benzolreihe; Derselbe: Hexahydrobenzoësäure 617; G. Link: Darstellung von Oxy-isobutyryl-Phenolen oder Naphtolen; Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering): Protocatechualdehyd m-äthyläther 618; Dieselbe: Piperazin; Gesellschaft für chemische Industrie: Darstellung der Oxybenzylidenverbindungen; L. Lederer: Phenoxacet-p-amidophenolabkömmlinge 619; J. Roos: Condensation von p-Phenetidin und p-Anisidin mit Salicylaldehyd; Anilinölfabrik A. Wülfing: Darstellung von Methylenacetessigester 620; Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Cp.: Laktylderivate des Methylanilins; W. Eschweiler: Darstellung von methylirten Diaminen; E. Täuber: Aethenyl-p-diäthoxydiphenylamidin; Derselbe: Darstellung von o- oder p-Amidophenol bez. von ihren Aethern abgeleiteter Aethenyldiphenylamidine 621; A. Classen: Verfahren zur Darstellung von Jodsubstitutionsproducten des Diphenylamins; Derselbe: Darstellung des Dijodcarbazols; M. Busch: Darstellung von Thiobiazoderivaten 622; A. Edinger: Rhodanate der entsprechenden quaternären Ammoniumbasen; J. Athenstaedt: Aluminium-Kalium-Salicylat; Fr. Heyden Nachf.: Ammoniumsalicylat; Derselbe: Darstellung von geruch- und geschmacklosen Stoffen; Derselbe: Tribromphenol-Wismuth 623; Hoffmann, Traub & Cp.: Darstellung von Wismuthoxyjodidgallat; Negrescu: Helcosal; F. Lüdy: Airol; K. F. Töllner: Herstellung eines

Doppelsalzes aus milchsaurem und salicylsaurem Natrium; A. Liebrecht und F. Röhmann: Herstellung einer Silberverbindung 624; A. Kossel: Verfahren zur Herstellung immunisirender Stoffe.

Organische Farbstoffe 624; 1. Dem Thier- und Pflanzenreich entstammende Farbstoffe einschl. Indigo; E. Schunck und L. Marchlewski: Zur Chemie des Chlorophylls; v. Kostanecki: Fisetin; A. G. Perkin und J. Hummel: Mang-Koudu; Dieselben: Wurzelbast von Ventilago Matraspatana 625; Dieselben: Chaywurzeln; Dieselben: Wurzelrinde von Joddalia aculeata; A. G. Perkin und J. Geldard: Gelbbeeren; A. G. Perkin und L. Pate: Quercetin und Fisetin 626; Ch. S. Bedford und A. G. Perkin: Verbindungen des Maclurins; E. H. Rennie: Samen von Lomatia ilicifolia; W. Zopf: Flechtenfarbstoffe; A. Fölsing: Geklärte Farbholzextracte; C. J. van Lookeren-Campagne und P. J. van der Veen: Indigobildung aus Pflanzen der Gattung Indigofera 627; C. Engler: Synthese des Indigblaues; C. Engler und K. Dorant: Indigobildung unter der Wirkung des Sonnenlichtes 628; A. Baeyer und E. Wirth: Dichlor- und Dibrom-Indigo; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation: Künstlicher Indigo; J. Fränkel und K. Spiro: Darstellung von Indigo aus Aethylendianthranilsäure 629; E. Schunck und L. Marchlewski: Rothe Isomere des Indigotins; J. Schneider: Indigotinbestimmung; E. Donath: Cochenillecarmin.

2. Farbstoffe der Benzolgruppe 630; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Blaue basische Farbstoffe; Dieselben: Herstellung blauer basischer Farbstoffe der Rosanilinreihe 631; Dieselben: Blaue basische Farbstoffe; Dieselben: Herstellung grüner basischer Farbstoffe 632; Dieselben: Farbstoffe der Rosanilingruppe; Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering): Beizenfärbende Triphenylmethanfarbstoffe 633; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Gelber basischer Farbstoff der Akridinreihe 634; Dieselben: Rothe basische Azinfarbstoffe 636; Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp.: Rothe bis violette Azinfarbstoffe; Gesellschaft für chemische Industrie: Herstellung alkylirter Farbstoffe 637; Badische Anilin- und Sodafabrik: Blaue Farbstoffe 638; Dieselbe: Farbstoffe der Rosindulingruppe; Dieselbe: Am Azinstickstoff alkylirtes Indulin 640; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation: Herstellung indulinartiger Farbstoffe 641; Dieselbe: Herstellung eines Farbstoffes der Indulinreihe; Dieselbe: Indulinartige Farbstoffe 642; Glenck & Cp.: Indulinartige Farbstoffe; W. Brauns: Indulinartige Farbstoffe 643; Derselbe: Nigrosinartige Farbstoffe; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Basische Farbstoffe; Dieselben: Farbstoffe aus Oxazinen und alkylirten Amidobenzhydrolen 644; Leonhardt & Cp.: Blaue basische Farbstoffe 645; Kalle & Cp.: Dinitrosostilbendisulfosäure; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation: Darstellung eines gelben basischen Farbstoffes; Dieselbe: Blaue beizenfärbende Thiazinfarbstoffe 646; Dieselbe: Beizenfärbende Thiazinfarbstoffe 647; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Beizenfärbende Thiazinfarbstoffe; Société anonyme des Matières Colorantes et Produits chimiques: Thiocatechine 648; A. Thauss: Thiobase 649; A. Thauss und O. Scherler: Farbstoffe aus Diäthyl-m-amidophenol; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Herstellung neuer Farbstoffe aus der Rhodaminreihe; Dieselben: Farbstoffe aus Fluoresceïnchlorid 650; Badische Anilin- und Sodafabrik: Farbstoffe der Rhodamingruppe; Dieselbe: Herstellung gelber bis brauner phosphinähnlicher Farbstoffe 651; H. Weil: Constitution der Farbbasen der Triphenylmethanreihe 652; A. Haller und P. Th. Muller: Einfluss der Triphenylmethanfarbstoffe; M. Prudhomme und A. Rosenstiehl: Fuchsine 653; R. Zulkowski: Chemie des Corallins und Fuchsins; C. Graebe, R. Nietzki, P. Schröter, R. Heller, O. Fischer, E. Hepp und R. Meyer: Constitution des Fluoresceïns; O. Fischer und E. Hepp: Indulingruppe 654; Dieselben: Beziehungen

der Induline zu den Safraninen; G. F. Jaubert: Constitution der Safranine; R. Nietzki: Constitution der Safranine und Fluorindine; O. Fischer und E. Hepp: Fluorindine; F. Kehrmann: Die Constitution der Fluorindine; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Diphenylnaphtylmethan-Farbstoffsulfosäuren; Dieselben: Beizenfärbende Oxazinfarbstoffe; Dieselben: Oxazinfarbstoffe 655; Dieselben: Beizenfärbende Farbstoffe; Dahl & Cp.: Wollfarbstoffe; Dieselben: Beizenfarbstoff; Dieselben: Grüne Beizenfarbstoffe 656; Leonhardt & Cp.: Herstellung blauer basischer Farbstoffe; Badische Anilin- und Sodafabrik: Beizenfarbstoffe; Dieselbe: Blaue Farbstoffe 657; Dieselbe: Ueberführung der Rhodamine in stickstoffreichere Farbstoffe; Dieselbe: Sulfosäuren aromatisch substituirter Rhodaminimide 658; Dieselbe: Phenanthrophenazine 659; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation: Rhodaminfarbstoff; H. Wichelhaus: Di-β-naphtochinonoxyd; E. Nölting: Darstellung von trisubstituirten Diamidophenylnaphtylketonen 660; Sandoz & Cp.: Darstellung von Oxytetramethyldiamidotriphenylmethanderivaten; Geigy & Cp.: Farbstoffsulfosäuren; Durand, Huguenin & Cp.: Grüner Farbstoff aus Muscarin 661; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Darstellung von trockenem Alizarin in Stücken; Dieselben: Herstellung von α-Amidoalizarinsulfosäure 662; Dieselben: Beizenfarbstoffe durch Reduction von Dinitroanthrachryson; Dieselben: Küpenfarbstoff aus Anthrachryson; Dieselben: Hexaoxyanthrachinon 663; Dieselben: Darstellung von Nitrorosamin; Dieselben: Farbstoffe aus Phtalsäure-Rhodaminen; Dieselben: Phtalsäurerhodamine und substituirte aromatische Basen 664; Dieselben: Herstellung von Farbstoffen aus Phtalsäurerhodaminen; Dieselben: Anthrachinonabkömmlinge 665; Einführung von Hydroxylgruppen in die Anthrachinonchinoline 666; Dieselben: Hydroxylirung von Anthrachinon; Dieselben: Darstellung von Chinizarinabkömmlingen 667; Dieselben: Herstellung eines beizenfärbenden Oxyanthrachinonfarbstoffes; Dieselben: Beizenfärbende Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon 668; Dieselben: Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Farbstoffe der Alizarinreihe 669; Dieselben: Oxydationsproducte des Bromalizarins; Dieselben: Herstellung einer Amidosulfosäure des Alizarinbordeaux 670; R. Möhlau und K. Uhlmann: Chinazin- und Oxazinfarbstoffe; R. Mayer: Phtaleïngruppe; B. Pawlewski: Allofluoresceïn.

3. Azofarbstoffe 670; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation: Disazofarbstoffe; Dieselbe: Disazofarbstoffe aus Benzothiotoluidin 671; Dieselbe: Rother Azofarbstoff; Dieselbe: Azofarbstoffe aus Amidotriazinen 672; Dieselbe: Substantive Disazofarbstoffe mittels $\beta_1\beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure; Dieselbe: Darstellung von Azofarbstoffen 673; Dieselbe: Wollfarbstoffe; Dieselbe: Farbstoffe aus Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl 674; Dieselbe: Disazofarbstoffe; Dieselbe: Trisazofarbstoff 675; Dieselbe: Primärer Disazofarbstoff; Dieselbe: Polyazofarbstoffe 676; Dieselbe: Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffes; P. Becker: Beständige Tetrazosalze der unterschwefligen Säure 677; Derselbe: Sulfosaure Tetrazosalze; Badische Anilin- und Sodafabrik: Monoazofarbstoff; Dieselbe: Azofarbstoff aus Dioxynaphtalindisulfosäure 678; Dieselbe: Azofarbstoffe, welche sich von der Amidonaphtolsulfosäure ableiten; Dieselbe: Darstellung von Diazo- und Tetrazoverbindungen 679; Dieselbe: Darstellung von gelben bis gelbrothen substantiven Farbstoffen; Dieselbe: Schwarze Disazofarbstoffe; Dieselbe: Nitrosamine primärer aromatischer Amidoverbindungen 680; Dieselbe: Darstellung von Alkali- bez. Erdalkalisalzen; Dieselbe: Disazofarbstoffe 681; L. Casella & Cp.: Disazofarbstoffe aus γ-Amidonaphtolsulfosäure; Dieselben: Direct färbende Disazofarbstoffe 682; Dieselben: Primäre Disazofarbstoffe 683; Dieselben: Polyazofarbstoffe; Dieselben: Trisazofarbstoffe mit γ-Amidonaphtolsulfosäure 684; Dieselben: Disazo-

farbstoffe aus Chlornaphtol 685; Dieselben: Disazofarbstoffe; Dieselben: Disazofarbstoffe 686; Dieselben: Disazofarbstoffe aus Amidonaphtoldisulfosäure 688; Dieselben: Secundäre Disazofarbstoffe; Dieselben: Gemischter Disazofarbstoff 689; Dahl & Cp.: Monoazofarbstoff 690; Dieselben: Wollfarbstoff 691; Durand, Huguenin & Cp.: Polyazofarbstoff; Dieselben: Substantive Disazofarbstoffe; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Azofarbstoffe aus Dioxynaphtalindisulfosäure 692; Dieselben: Substantive Disazofarbstoffe; Dieselben: Oxydiphenylaminderivate 694; Dieselben: Rothe bis violette Azofarbstoffe; Dieselben: Grüne Polyazofarbstoffe 695; Dieselben: Basische Farbstoffe und deren Sulfosäuren 696; Dieselben: Nitroabkömmlinge der Amidophenylbenzothiazole 697; Dieselben: Herstellung eines gemischten Disazofarbstoffes; Dieselben: Fuchsinrothe Azofarbstoffe; Dieselben: Rothe bis violette Azinfarbstoffe 698; Dieselben: Herstellung von Azinfarbstoffen 699; Dieselben: Disazofarbstoffe aus Benzidin u. dgl. und der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-monosulfosäure 700; Dieselben: Blaue bis grünblaue Azofarbstoffe 701; Dieselben: Monoazofarbstoffe mittels p-Amidobenzylamin 702; Dieselben: Primäre Disazofarbstoffe; Dieselben: Darstellung von nitrirten Azoverbindungen 704; Dieselben: Baumwolle direct färbende secundäre Disazofarbstoffe; Dieselben: Azofarbstoffe mit Hilfe von Chrysoidinen und Farbstoffen der Bismarckbraungruppe 705; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Substantive Azofarbstoffe 706; Dieselben: Azofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure 707; Dieselben: Herstellung schwarzer Disazofarbstoffe; Dieselben: Disazofarbstoffe für Wolle; Dieselben: Herstellung von Azofarbstoffen 709; Dieselben: Schwarze Disazofarbstoffe aus Dioxynaphtalinsulfosäure; Dieselben: Wolle schwarz oder rothbraun färbende Azofarbstoffe 710; Dieselben: Baumwolle direct färbende Polyazofarbstoffe; Gesellschaft für chemische Industrie: Schwarze Polyazofarbstoffe 711; Dieselbe: Trisazofarbstoffe 713; Dieselbe: Herstellung eines wasserlöslichen Safraninfarbstoffes; Dieselbe: Schwarze Polyazofarbstoffe; Kalle & Cp.: Secundäre Disazofarbstoffe 714; Kinzlberger & Cp.: Azofarbstoffe mittels β-Resorcylsäure 716; Leonhardt & Cp.: Rothblaue basische Farbstoffe aus m-Amido-p-kresol; Dieselben: Darstellung blauer basischer Farbstoffe 717; K. Oehler: Polyazofarbstoffe 718; Azofarbstoff aus Toluylendiaminsulfosäure 719; W. Vaubel: Bildung von Azofarbstoffen; E. Bamberger: Azofarbstoffe; R. Nietzki: Beizenfarbstoffe; L. Briggs: Phenylamidoazobenzol; J. H. Stebbins: Azofarbstoffe.

4. Sonstige organische Farbstoffe 719; Badische Anilin- und Sodafabrik: Blaue beizenfärbende Farbstoffe aus Gallussäure; Durand, Huguenin & Cp.: Blauer Farbstoff aus Gallaminblau 720; Dieselben: Gallocyaninfarbstoffe; R. Nietzki: Thioninfarbstoffe 721; J. R. Geigy & Cp.: Azofarbstoffe aus Pyrogallol; Laurie: Beständigkeit von Theerfarbstoffen 722.

Alkaloide u. dgl. 722; M. Freund, W. R. Dunstan und F. H. Carr: Aconitin; H. Beckurts: Angosturaalkaloide; O. Hesse: Wurzel von Aristolochia argentina; H. Pommerehne: Berberin; O. Döbner: Brucin-Polysulfhydrat; F. Marino-Zuco: Alkaloide von Cannabis indica 723; G. Wendt: Geschmacklose Chininverbindung; E. Lippmann: Apochinin; W. Königs: Chinaalkaloide; O. Hesse: Chinalkaloide; W. v. Miller und Rhode: Cinchonin; E. Roques: Cinchonin; E. Lippmann u. F. Fleissner: Apochinin; P. Fortner: Cinchotenin; Z. H. Skraup: Cinchonin und Cinchotenin; P. C. Flugge: Vorkommen von Cytisin; K. Gorter: Ermittelung des Cytisins; P. C. Flugge: Identität von Baptitoxin und Cytisin; A. Ladenburg und R. Wolffenstein: Coniin; J. Dobbie und A. Lauder: Corybulbin; O. Hesse, G. Ciamician und P. Silber: Dicotoïn; H. Kiliani: Darstellung von Digitalinum verum; P. Zenetti: Hesperidin 724; O. Linde: Hydrastinbestimmung; C. Liebermann und G. Cybulski: Hygrin und Hygrin-

säure; G. Ciamician u. A.: Constitution des Maclurins; L. F. Kebler: Morphium in Opium; E. Dieterich: Morphiumbestimmung; G. Bruylants: Reactionen des Morphiums; Mjöen: Mikroskopische Kenntniss des Opiums; W. Göhlich: Morphiumhydrochlorid; M. Freund: Narceïn; A. Pinner, A. Pictet und V. Oliveri: Nicotin und dessen Constitution; F. Pollak: Nicotinsäureäthylester; H. Parenty und E. Grasset: Herstellung von Nicotin; Matrin: Sophora angustifolia 725; Mankiewicz: Strychnin-Untersuchung; M. Freund und E. Göbel: Thebaïn; St. Bordzynski und Em. Fischer: Theobromin; E. Merck: Salicylsaures Theobromin; M. Freund und Ch. Fauvet: Vellosin; E. Dieterich und van Ledden-Hulsebosch: Bestimmung von Alkaloiden.

Aetherische Oele 725; Société Jeancard & Gazan: Gewinnung ätherischer Oele; R. Schmidt: Erhöhung der Geruchsstärke wohlriechender Flüssigkeiten; L. R. Scammell: Verfahren zur Gewinnung von Eucalyptol aus Eucalyptusöl oder anderen ätherischen Oelen 726; J. Bertram: Darstellung von Fettsäureestern der Terpenalkohole; A. Pertsch: Rosenöl 727; O. Wallach: Fenchon 728; J. Bertram und H. Walbaum: Isoborneol; Dieselben: Resedawurzelöl; J. Bertram und R. Kürsten: Cassiaöl; F. Tiemann und Semmler: Pinen; Tiemann: Campher 729; E. Gildemeister: Limettöl; Ph. Barbier: Linaloëöl; A. Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe; Ch. Gassmann und E. Krafft: Eugenolderivate; F. B. Power und Cl. Kleber: Amerikanisches Pfeffermünzöl; J. Trapp: Aetherische Oele; A. Reychler: Ylang-Ylang-Essenz; Büttgenbach: Riechstoffe.

Sonstige organische Verbindungen 729; H. v. Pechmann: Darstellung von Hydrazin; P. Duden: Hydrazin.

Neue Bücher 730; L. Gattermann: Die Praxis des organischen Chemikers; G. v. Georgievics: Lehrbuch der Farbenchemie; C. Kippenberger: Beiträge zur Reinisolirung, quantitativen Trennung und chemischen Charakteristik von Alkaloiden und glycosidartigen Körpern in forensen Fällen; L. Marchlewski: Die Chemie des Chlorophylls; E. Merck: Darmstadt: Bericht über das Jahr 1894; Rich. Meyer: Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe 731; R. Nietzki: Chemie der organischen Farbstoffe; Schimmel & Cp.: Bericht; Fr. Schmidt: Helfenberger Annalen 1894.

VI. Gruppe.

Glas, Thon, Cement, künstliche Steine.

(Seite 732 bis 782.)

Glas 732; Glinzer: Jenaer glastechnisches Laboratorium; J. Pernet, W. Jäger und E. Gumlich: Thermometerglas 733; Perlmutterglas; E. Trainer: Glasfluss oder Email; Moldenhauer: Goldpurpur und Rubinglas 735; Barytglas; P. Sievert: Glasschmelzofen 736; G. Richter: Niederschmelzen des Glassatzes; G. Schluder: Wannenöfen; Actiengesellschaft für Glasindustrie: Glühofen; N. M. Miller: Giesstisch für Glaswalzmaschinen 737; F. Overn und H. Pettit: Herstellung von Glasplatten mit Drahtgeflechteinlage; F. Shuman: Glastafeln mit Drahteinlage; H. Guinard: Herstellung von Glashohlkörpern; L. Appert: Glastafeln mit Drahtgittereinlage; P. Sievert und Goerisch & Cp.: Vorrichtungen zum Ausstanzen von Glasgegenständen; Goerisch & Cp.: Herstellung gepresster Glasgegenstände; J. B. Vernay: Presse zur Herstellung von nahtlosen Gläsern; H. L. Phillips: Presse zur Herstellung gläserner Syphonköpfe; M. Kann: Herstellung von Hohlkörpern; W. Werner: Glasmacherpfeife; C. Herrmann: Verfahren zum Weichmachen der Enden von Glasstangen 738; Goerisch & Cp.: Herstellung von Glasröhren mit

Hohlfäden; O. Nicko: Herstellung von Glasstopfen; A. Gutmann: Maschine zur Herstellung verzierter Glastafeln; A. Freystadtl: Kathedralglas; Retzlaff & Cp.: Glasätzungen mittels Staniolschablonen; S. Evans: Damascirverfahren; Ch. Marcot: Glasverzierung mit Aluminium; A. Eisenberg: Vergoldung von Glas mittels Glanzgoldes; A. Rost: Herstellung von durchsichtigen Silberspiegeln 739; F. L. O. Wadsworth: Silberspiegel; R. Zsigmondy: Gelbfärben des Glases durch Lasiren 741; A. Daum: Aufschriften auf Glas 744.

Thonwaaren 745; Kaolinsand; A. Willert: Thon von Klostergrab; M. Hosoki: Japanische Porzellanthone; P. Jochum: Physikalische Eigenschaften der Rohstoffe in der Fabrikation feuerfester Producte; Cramer: Wirkung der Flussmittel in Thonen; H. O. Hofmann und Langenbeck: Feuerfestigkeit amerikanischer Thone; Th. W. Richards: Alt-Athenische Thonscherben; E. Cramer: Gesimsstücke aus Olympia; C. Buche: Thonwalzwerk 746; J. Helldörfer: Schlämmvorrichtung; O. Schwarz: Formmaschine; P. Tzschabran u. A.: Pressen für Thonwaaren; H. Spitta: Verfahren zum Verschmauchen; H. Diesener: Ringofen mit überschlagender Flamme; E. M. Bauer: Kanalofen; La Taiëncerie de Gien: Kammerofen; W. F. Murray: Ofenanlage für Thonwaaren *746; F. Schofer: Blaudämpfofen 747; A. Peipe: Zusammensetzbarer Schutzbehang für Brenngut; F. A. Mehlem: Muffelofen; H. Hecht: Schmelzkegel für niedere Temperaturen; F. Knapp: Porzellanfabrikation 749; Derselbe: Feuriger Fluss und die Silicate; A. Zebisch: Porosität des Porzellans 750; C. Eckert: Graue Ziegelfabrikate; W. Olschewsky, E. Cramer u. J. Matern: Schmauchanflüge; C. Tostmann: Bleifreie Glasuren; Majolikafarben; A. Willert: Roth von Thiviers 751; H. Hecht: Herstellung türkisblauer Scharffeuerglasuren 752; P. Hermann: Kupfergrüne Steingutglasur; P. Buchholz: Glasiren der Dachziegel; S. Köhler: Glasiren; Steinzeug für chemische Zwecke 753; H. le Chatelier: Ausdehnung von Glasur und Scherben; O. N. Witt u. O. Ernst: Ausblühung von Bauziegeln; H. Hecht: Porosität und Frostbeständigkeit gebrannter Waaren 754; M. Kruse: Lithophanie; Herstellung von Porzellanblumen.

Cement 755; E. Benard: Herstellung von Cement; B. K. Rigby: Herstellung von Cement; A. Stein: Cementherstellung; O. v. Blaese: Herstellung von Cement; Société des ciments français et des portland: Ofen zum Brennen von Cement *755; J. H. Janssen: Schachtofen mit Zuführung von Gebläsewind 756; C. Löser: Zerstörung der feuerfesten Steine im Cementschachtofen; A. Heiser: Einfluss der Asche auf den Portlandcement 757; Verhandlungen der Generalversammlung des Vereins deutscher Portlandcement-Fabrikanten 758; Schiffner: Bindezeit von Portlandcement 759; F. Meyer u. R. Dyckerhoff: Magnesia in gebranntem Cement 761; R. Dyckerhoff: Einwirkung von Meerwasser auf hydraulische Bindemittel; Tomeï: Erhärtungserscheinungen des Portlandcementes 763; Kosmann: Abbindewärme des Cementes 769; C. Prüsing: desgl.; C. Schoch: Abbindezeit des Portlandcementes; F. M. Meyer: Abbindeerscheinungen des Cementes; G. Oddo und E. Manzella: Abbinden der Cemente 771; A. Hauenschild: Cementuntersuchungen 772; Hartig: Elastisches Verhalten hydraulischer Cemente 774; G. Lunge: Trennung des Quarzes von anderen Abarten der Kieselsäure; F. de Walque: Adhäsion von Cementmörteln an Ziegeln; J. Perret: Sahara-Sand; Golinelli: Gesinterte Magnesiacemente; Beschleunigte Volumbeständigkeitsproben 776; Vorschriften für Lieferung und Prüfung von Cement in Norwegen; Goslich: Cementprüfung; H. Lewis und E. Whitfield: Heisswasserproben 776.

Mörtel, Gyps, künstliche Steine 777; W. Eckardt: Brennen von Kalk *777; C. B. Smith: Scheerfestigkeit; Beschetznik: Festigkeit von Kalkmörteln; E. Cramer: Mörtel aus dem Fundament des 400 Jahre alten Berliner Domes 778; E. Donath: Luftmörtel; Qualitätsprüfung von Kalk

779; L. Tetmajer: Mauern bei Kälte; C. Bach: Elasticität von Beton; F. Fuchs: Schwemmsteinindustrie; Industriewerke Landsberg: Wetterbeständige Steine und Anstriche 780; S. Neffgen: Herstellung von Formsteinen; M. Hoeft und E. Weckwarth: Glanzstuckmehl 781; P. A. Moreau: Färben und Marmoriren von porösem Kalkstein; J. Pfeiffer: Herstellung von künstlichem Sandstein; Gebr. Sachsenberg: Herstellung von Gypsgegenständen; R. Völcker: Gypsgegenstände politurfähig zu machen; A. Bruckner und L. Grundmann: Hohltafeln aus Gyps; A. Hübscher: Herstellung von Verblendplatten aus Gyps; L. H. Clausen: Herstellung marmor- oder granitartiger, oder sonst wie gemusterter, polirter Oberflächen; H. Hauenschild: Kunststein 782; G. A. Wayhs: Verbundrohre; A. Hannemann: Künstlicher Asphalt; C. Jost: Künstlicher Asphalt.

VII. Gruppe.

Nahrungs- und Genussmittel.

(Seite 783 bis 952.)

Mehl und Brot 783; J. F. Schroeter u. A.: Maschinen für Bäckerei; C. Th. Seidel: Backofen *783; P. Pfleiderer: Backofen *783; E. V. Sjöholm: Transportabler Backofen 784; Borbecker Maschinenfabrik: Ausziehbare Herde; O. Schulze: Backherd mit Backplatte; E. Vinassa: Mikroskopische Mehluntersuchung; S. Cerkez: Mehluntersuchungen; M. Dennstedt und Voigländer: Werthbestimmung von Weizenmehl 785; M. Gruber: Nachweis von Mutterkorn in Mehl und Brot; J. White: Mais als Verfälschungsmittel des Hafermehles; A. Wolfin: Brotgährung; E. Jungmann: Einfluss der menschlichen Verdauungssäfte auf altbackenes und frisches Brot; E. Welte: Verschimmeln des Brotes; K. B. Lehmann: Brotuntersuchung 787; J. Chappuis: Schwarzbrot; S. Boutroux: Schwarzbrot.

Stärke 787; J. Hundhausen: Stärkeschlämmrinne *787; A. Müller: Apparat zur Absonderung von Pülpe u. dgl. *788; J. Brösler: Weizenstärkefabrikation; Derselbe: Maisstärkefabrikation 790; L. Hanemann: Reisstärke 792; Saare: Stärkefabrikation in Nordamerika 794; F. W. Küster und G. Rouvier: Jodstärke.

Dextrin, Stärkezucker 794; V. C. A. M. Bondonneau: Herstellung krystallisationsfähiger Glucoselösungen; L. Hamburger: Raffination von Stärkezucker 795; E. Donath: Hydrolytische Spaltungen organischer Stoffe; H. Mittelmeier: Diastatische Zersetzung der Stärke 796; C. J. Lintner und G. Düll: Abbau der Stärke; Erythrodextrin; H. Brown und H. Morris: Wirkung der Diastase auf kalten Stärkekleister; A. Herzfeld: Specifische Drehung der Maltose; H. Ost: Stärke und Zucker 798; E. Fischer: Isomaltose.

Rübenzucker 798; H. Briem: Rübenbau; A. Petermann: Düngemittel; M. Märcker: Zuckerrübendüngung; E. W. Hilgard: Zuckerrüben auf Alkaliböden; Hoppenstedt: Rübenbau; P. Degener: Rieselrüben 800; Zscheye: Kalidüngung; F. Strohmer und A. Stift: Zuckerrübendüngung; F. Strohmer, H. Briem und A. Stift: Einfluss des Ackerbodens auf die Samenproduction; F. Kudelka: Einfluss der Grösse der Rübenknäuel auf ihren Kulturwerth; Hollrung: Kosten des Rübenbaues; J. Vychinsky: Beziehungen zwischen dem Zuckerreichthum der Rübe und dem Blattcharakter; F. Strohmer: Nährstoffverbrauch der Zuckerrübe; Einfluss der Elektricität auf das Rübenwachsthum; Frank und Sorauer: Rübenkrankheiten; Frank: Phoma Betae; Derselbe: Herz- und Trockenfäule der Zuckerrüben; M. Hollrung: Thätigkeit der Versuchsstation für Nematodenvertilgung 801; Hellriegel: Rübenmüdigkeit durch Kalisalze;

A. Herzfeld: Einmieten von Rübenblättern; Zuntz: Futterwerth der Rübenblätter; H. Claassen: Einmietungsversuche mit Zuckerrüben; F. Strohmer: Aufbewahrung der Zuckerrüben; M. Märcker: Bezahlung der Zuckerrüben; Saftgewinnung 801; R. Bergreen u. A.: Rübenschnitzelmesser; F. Schichau: Unterer Mannlochverschluss für einen Diffuseur 802; Röhrig & König: Diffuseure; W. Frost: Vorrichtung zur Vertheilung des Zuckersaftes in Diffuseuren; L. Baudet: Invertzuckerbildung im Diffuseur; E. Neitzel: Zusammensetzung der Diffusionsgase. — Schnitzelverwerthung 803; R. Müller: Entwässerung der Rübenschnitzel; R. Bergreen: Schnitzelpresse; Th. Drost: Trocknen der ausgelaugten Rübenschnitzel; Büttner & Meyer: Schnitzeltrockenverfahren 804; N. Bydlewski: Aschenuntersuchung nach Büttner und Meyer getrockneter Schnitzel; Abwässer von Schnitzelsilos 805. — Saftreinigung; J. Kmonicek und A. Tesar: Vorrichtung zum selbstthätigen Abmessen von Kalkmilch; Cerny-Stolc und R. Kaspar: Kalkmessvorrichtung; J. Unger: Tabelle zur Berechnung der Kalkmilchzugabe; M. Wolff: Saturation gekalkter Zuckersäfte *805; A. Herzfeld: Unbestimmbare Verluste bei der Scheidung; O. Köhler, N. Rydlewski und A. Herzfeld: Scheideversuche mit Trockenkalk und Kalkmilch: M. Kohn: Kalklöschen mit Diffusionssaft 806; F. Murke: Trockene und nasse Scheidung; Beaudet: Kalkscheidung; J. Lexa: Kalkscheidung; M. Märcker: Scheideschlamm der Zuckerfabriken; P. Droeshut: Saftfilter; Derselbe: Grünsaftfilter; R. Matousek und A. Berounsky: Saftzuflussregler; H. J. E. Jensen und L. Meier: Filterpresse mit Rührwerk 807; R. Matousek: Abdichten der Filtereinlagen; J. Gawron: Druckfilter mit rotirender Förder- und Reinigungstrommel *807; A. Bride und H. Lachaume: Filter mit zusammengerolltem Filterbeutel *807; J. Lux: Wiederbelebung gebrauchter Knochenkohle 808; O. Schmidt: Reinigung von Rübensäften; C. Steffen und L. Drucker: Reinigung von Zuckerlösungen 809; C. Dammeyer: Elektrische Saftreinigung; O. Vibrans: Reinigung der Rübensäfte mit Gerbsäure 810; J. Hignette: Reinigung von Zuckersaft in Schleudern 812; A. Rümpler: Verhalten von schwefligsaurem Natron gegen kalkhaltige Zuckersäfte 813; Maumené: Verwendung von Baryt und Blei zur Saftreinigung. — Verdampfung 814; S. Lwowski: Verdampfapparat *814; A. Haake: Verdampf- oder Kochapparat; F. Tiemann: Verdampfverfahren; E. Theisen: Berieselungsvorrichtung 815; E. Passburg: Berieselungs-Verdampfapparat *815; Gebr. Forstreuter: Vacuumkochapparat *816; J. Hummer und O. Spillern-Spitzer: Verdampfapparat; H. Karlik: Verdampfapparat; M. Lillie: Verdampfapparat; P. Horsin Déon: Saftfänger 817; H. Jelinek: Verdampfapparate; H. Claassen: Verhalten lufthaltiger Wasserdämpfe in den Verdampfapparaten; Derselbe: Verdampfapparate; J. Pokorny: Kochversuche; Derselbe: Wärmeverluste, welche der Saft bei der Verarbeitung erleidet; J. Hudec: Ammoniak in Zuckerfabriken; R. Salich: Ausscheidung aus dem vierten Körper eines Verdampfapparates 818; Vivier: Dasselbe; A. Rümpler und C. Polster: Schweres Kochen der Säfte 819. — Zuckergewinnung 819; O. Vibrans: Sudmaischen; F. Verbiese und Curin: Krystallisation des Zuckers in Füllmassen; W. Huch: Krystallisationsbehälter; G. Prober: Krystallisation in Bewegung; Heydecke und O. Köhler: Schaumkrystallisation; Loschelder & Korting: Schleuderapparat *820; W. P. Abell: Ununterbrochen wirkende Trennungsschleuder; H. Schmolka: Schleuder; L. C. Liebermann und Bojanowsky: Trennen der Zuckerkrystalle; W. Lauke: Abscheidung des Syrups 821; J. Drummond: Apparat zur Abscheidung des Zuckers; V. Brenez: Wiedergewinnung und Umschmelzung des in Schleudersyrup enthaltenen Krystallzuckers; H. C. Prinsen-Geerligs: Centrifugenausbeute; A. Herzfeld und W. Goldbach: Graufärbung der Rohzucker 1. Productes 823; O. Köhler: Rothfärbung

von Rohzucker. — Zuckerreinigung; R. Fölsche: Batterie zum systematischen Auswaschen von Zucker; L. E. A. Prangey: Vorrichtungen zum stetigen Raffiniren von Zucker; H. Pellet: Unbestimmbare Verluste in der Zuckerfabrikation 824; H. Claassen: Desgl.; H. Schmolka: Vorrichtung an Schleudern zur Erzeugung von Zuckerplatten 825; R. Pzillas: Presse zur Herstellung von Platten; F. May: Zerkleinerungsvorrichtung mit vorgelegtem Sieb für Zucker; H. Manoury, Légier, Sachs und Herzfeld: Manourys Verfahren, „Zucker und Melasse“. — Syrup; A. Herzfeld und G. Möller: Herstellung klar bleibender Speisesyrupe; F. H. Werner: Herstellung von Rübensyrup 826. — Melasse 827; Prinsen-Geerligs: Melassebildung; Weigmann: Melasse-Torfmehlfutter 828; K. Heuke: Melassereinigung; F. V. Friedrichsen: Melassefutter; Th. Koydl: Osmoseapparat 829; A. Stift: Abscheidung aus einer osmosirten Melasse; K. Andrlik: Bei der Osmose sich ausscheidender Schleim; G. Kassner: Gewinnung von Zucker aus Melasse 830; A. Wohl: Bleisaccharatverfahren; Manoury, Lévéque und Saillard: Baryt zur Reinigung von Melasse und Rübensäften; E. Meyer: Melasse-Entlaugen; G. E. Cassel und D. Kempe: Elektrolytische Reinigung von Melasse. — Untersuchungsverfahren 831; M. Wahrendorf: Bohrapparat zum Probenehmen für Rübenanalysen *831; C. Scheibler und J. Weisberg: Conservirung der Rübensäfte zum Zwecke ihrer Polarisation 832; K. Andrlik: Rübenanalyse; C. Scheibler, A. Herzfeld und K. Kröker: Colloidwasser der Zuckerrüben 833; K. Komers: Wage zur Bestimmung des spec. Gewichtes; Schmidt & Hänsch: Halbschatten-Polarisationsapparat *833; A. Stift und E. Petzival: Klärung von Zuckerlösungen mit Tannin zur Polarisation; A. Bornträger: Einfluss der Bleisalze auf die Zuckerbestimmungen 834; Z. Peska: Zuckerbestimmung mit Kupferoxydammoniaklösung; K. Komers und E. Petzival: Invertzuckerbestimmung mittels des Gooch'schen Tiegels; J. Kjeldahl: Einwirkung alkalischer Kupferlösungen auf die Zuckerarten; J. Felcmann und F. Herles: Bestimmung der Zuckerverluste während des Verdampfens 835; J. W. Gunning: Wasserbestimmung in Rohzuckern 836; M. Karcz: Bestimmung des Krystallzuckers im Rohzucker; F. Strohmer und A. Stift: Bestimmung des krystallisirten Zuckers; J. Horâlek: Das Karcz'sche Glycerinverfahren; J. Weisberg: Bestimmung der scheinbaren Trockensubstanz; E. Pfeiffer: Ausbeuteberechnung in Rohzuckerfabriken 837; J. Seyffart: Vermittelungs-Rendement; K. Andrlik u. Panek: Zuckerfärbung; L. Jesser: Studien über Alkalitäten 838; F. Block: Bestimmung der Kalksalze in Saturationssäften; N. Levy und A. Herzfeld: Bestimmung des Gesammtzuckers in Scheideschlamm; A. Stift: Bestimmung der Pentosen in Zuckerrüben und Schnitzeln; Derselbe: Schnitzeluntersuchung; W. Weiland: Bestimmung des Fettgehaltes im Melassefutter 839; G. Möller: Bodländer'sches Gravimeter; W. D. Horne: Untersuchung von Knochenkohle; Untersuchung strontianhaltiger Massen; F. G. Wiechmann: Analyse von Zuckerasche.

Statistik 840; Zucker-Gewinnung und -Besteuerung im deutschen Zollgebiet während des Betriebsjahres (1. August bis 31. Juli 1894/95; Betriebsergebnisse der Zuckerfabriken 842 u. 843; Durchschnittspreise von Zucker und Melasse während der einzelnen Monate 844; Die Ergebnisse der Betriebsjahre 1875/76 bis 1894/95 845; Hauptergebnisse der 11 Betriebsjahre 1884/85 bis 1894/95 846 u. 847; Gesammtstatistik Deutschlands 848.

Zucker aus Rohr u. dgl. 850; W. Krüger: Krankheiten des Zuckerrohres; Cobb: Gummikrankheit; Beeson: Halme und Knoten des Zuckerrohres; D. Drummond: Vorrichtung zum Auspressen von Zuckerrohr; Maxwell: Nichtzuckerbestandtheil des Zuckerrohrsaftes; C. J. v. Lookeren-Campagne: Eiweissgehalt des Rohrsaftes; Du Beauffret: Reinigung von Rohrsaft; Prinsen-Geerligs: Saftreinigung; C. R. Volmer: Caramelstoffe des Zuckerrohres 851; H. C. Horton: Tafelsyrupe; H. Semler: Ahornzucker;

E. Besemfelder: Inversion von Saccharose und Raffinose 852; E. Fischer: Verbindungen der Zucker 853; B. Rayman und O. Sulc: Lävulose und ihre Huminstoffe; A. Herzfeld: Nitrobenzhydrazidglucose; H. Wolff: Dextrosebenzhydrazid. — Rohrzuckerstatistik 853; Willett & Gray: Schätzung der Colonialzuckerernten in Amerika, Asien, Australien, Polynesien, Afrika, Europa.

Gährung und Hefe 854; M. Stenglein: Sortiren und Reinigen von Hefe; R. Brede: Vorrichtung zur Reinigung von Hefe 855; Weiner & Söhne: Presshefeformmaschine; H. Schiönning: Ascusbildung bei einer Hefe; A. Jörgensen: Ursprung der Weinhefen; R. Aderhold: Morphologie der deutschen Saccharomyces ellipsoïdeus-Rassen; L. Eisenschitz: Morphologie der Hefe 857; Logos & Cp., van Laer und Denamur: Hefe Logos; A. Klöcker: Saccharomyces Marxianus; Rothenbach: Alextrin vergährende Hefe; Windisch: Pombehefe 858; H. Will: Vergleichende Untersuchungen an vier untergährigen Arten von Bierhefe; J. Kosai und K. Yabe: Sakehefe 859; J. Juhler: Umwandlung von Aspergillus Oryzae; C. J. Lintner und E. Kröber: Hefeglycase; E. Fischer und P. Lindner: Enzyme von Schizo-Saccharomyces octosporus und Saccharomyces Marxianus; E. Fischer: Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme; E. Fischer und P. Lindner: Enzyme einiger Hefen; H. Morris: Hydrolyse der Maltose durch Hefe; E. M. Bourquelot: Maltose und die alkoholische Gährung der Maltose; A. Wunsche: Hefen Saaz und Frohberg; H. von Laer: Obergährige Mischhefe 860; H. Fischer: Einfluss der Hauptgährungen; E. Prior: Hefen Frohberg und Saaz; Bau: Desgl. 861; Brown und Morris: Isomaltose und Gährung; C. J. Lintner: Isomaltose; A. Bau: Gährung und Isomaltose; E. Prior: Gährungserscheinungen; Derselbe: Die bei Vergährung von Bierwürzen mit verschiedenen Heferassen gebildeten Säuren 862; Ph. Biourge: Desgl. 863; D. Iwanowsky: Einfluss des Sauerstoffes auf die Gährung; A. Brown: Hefe und Sauerstoff; E. Giltay und J. H. Aberson: Gährung und Sauerstoff; E. Kayser: Lebensdauer der Hefe 864; K. Kruis und B. Raymann: Bildung höherer Alkohole durch Gährung; M. Delbrück: Natürliche Hefenreinzucht 865; S. Auerbach: Natürliche Hefereinzucht 868; A. Wunsche: Natürliche Hefereinzucht 869; E. Ch. Hansen und E. Prior: Künstliche und natürliche Hefereinzucht; M. Delbrück: Presshefe; H. Schönfeld: Reinhefe; A. Cluss und P. Wittelshöfer: In Flusssäure acclimatisirte Hefe; J. Scheibner und M. Bücheler: Effront's Flusssäureverfahren 870; F. Lafar: Einfluss organischer Säuren auf die Gährung; G. Heinzelmann: Schaumgährung; A. Bau: Prüfung der Presshefe; H. Will: Beurtheilung der Presshefe 871; F. Lafar: Säurebildung durch Bakterien; E. Kayser: Milchsäuregährung; E. Baier: Buttersäuregährung 872.

Wein 873: C. Wetters: Vorrichtung zum Ableiten der Kohlensäure; Lieberich Söhne: Glockenfilter; Kulisch: Deutsche Ausleseweine; L. Rösler: Oesterreichisch-ungarische Süssweine; R. Fresenius: Reiner Stärkezucker und der damit hergestellte Wein; Seyda und Woy: Untersuchung der Medicinal-Ungarweine 874; Aderhold: Reinhefen für Weingährung; V. Martinand: Altern des Weines 876; F. Krüger: Wirkung von Kupfer auf die Vergährung von Traubenmost; F. Mallmann: Moselweine; P. Kulisch: Glyceringehalt der Weine; A. Partheil: Bestimmung des Glycerins in Wein und Bier; A. Halenke und W. Möslinger: Analyse von Most und Wein; E. Riegler: Bestimmung des Alkohols und Extractes 877; B. Haas: Schwefligsäure im Wein; F. Schaffer und A. Bertschinger: Schwefligsäure im Wein; C. Amthor: Weinanalysen; F. Sestini: Alaunzusatz; K. Farnsteiner: Zuckerbestimmung in Wein; G. Nivière und A. Hubert: Weingummi; M. Spica: Nachweis von Salicylsäure in Wein 878; G. Nivière und A. Hubert: Fluor in Wein; R. Heise: Kenntniss des Heidelbeerfarbstoffes; A. Einecke: Stachelbeeren; Weinernte; Zuckern

des Weines in Frankreich 879; Zuckern des Traubenweines; Zuckern des Obstweines.

Bierbrauerei 879. — Gerste und Malz 879; F. M. Kickelhayn: Gerste der 1894er Ernte; Ch. Cabanis und H. Reischböck: Vermälzen von Gerste 880; Lang und E. Prior: Gersten der 1895er Ernte; G. Braun: Waschapparat für Gerste; R. Genge: Keimtrommel; J. Held: Pneumatische Tennenmälzerei; J. W. Free, G. Eisner und J. Luzar: Malzwender; J. B. Dubois, Freund & Cp. und F. B. Giesler: Keim- und Darrtrommel; O. Hentschel: Keimtrommel *880; R. Schmiedecke und E. O. Gade: Malztrommel *880; W. Storer und F. Freyhöfer: Malzentkeimungs- und Putzmaschine 881; M. Delbrück: Langmalz; Kusatz: Herstellung von Langmalz; J. Z. Rausar: Schimmeliges Malz; P. Petit: Zuckerstoffe bei der Malzbereitung 882; O. Reinke: Malze der 1895er Ernte; A. Ruhla: Arbeitsführung auf der Tenne; E. Prior: Malz auf der Tenne 886; Derselbe: Mehlige und glasige Körner des Malzes; Windisch: Schwelken des Malzes; Derselbe: Beim Mälzen und Darren gebildete Säuren; Derselbe: Bestimmung der beim Maischen des Malzes und Kochen der Würze gebildeten Säuren 887; E. Kröber: Vorkommen eines glycasischen Enzymes im Malze 888; R. Green: Diastase 890; E. Wachsmann: Mährische Gerste. — Hopfen 891; Holzner und Lermer: Hopfen; O. Reinke: Hopfenbau und Hopfenbeurtheilung; Andrlik & Hueber: Hopfendarre; H. Held: Hopfendarre; C. A. Neubecker: Auslaugen von Hopfen *891; E. Heinemann: Vollständige Auslaugung des Hopfens 892; G. Schacke: Hopfenseiher; R. Dietsche: Hopfenextractionsapparat *892; H. Kämmerer: Hopfendarre; H. Seyffert und R. v. Antropoff u. A.: Chemische Bestandtheile des Lupulins 893; A. Chapman: Hopfenöl; J. Behrens: Trimethylamin und Selbsterhitzung des Hopfens 894. — Bierherstellung 894; Keppler & Wagner: Maisch- und Läuterbottich; A. Schegg: Die Läuterungsvorrichtung; M. Pollak: Abläuterungsvorrichtung; P. Bender: Läuterapparat *894; G. de Geyter: Ununterbrochenes Brauverfahren; V. Lapp: Gewinnung von Bierwürze im ununterbrochenen Betriebe *895; H. Stockheim: Vorrichtung zum Kochen oder Kühlen der Würze 896; Gebr. Dietsche: Rührbottich; F. G. Rühmkorff & Cp.: Dampf-Braupfanne mit ringförmigem Doppelboden; H. Sallmann: Maischverfahren zur Herstellung von isomaltose- und dextrinreicher Würze; E. Jalowetz: Dampfkochung *897; Goslich: Dampfpfanne 902; Derselbe: Sudwerk mit Dampfkochung; W. Windisch und Th. Langer: Geringe Ausbeuten im Sudhause; L. Aubry: Gefahren, welche schlecht verzuckerte Würzen bringen; Th. Ganzenmüller: Dampfbraupfanne in Vaihingen 903; A. Kukla: Eisenhaltiges Wasser beim Würzekochen 904; E. Ehrich: Brauwasser 905; K. Kusserow: Extraction des Darrmalzes; J. Schröder: Setz- und Klärbottich für Bierwürze zum Ersatz des Kühlschiffes *906; A. Zeidler: Würzekühlung und Lüftung; E. Leyser: Bereitung blasser Biere; R. Wahl und Choudounsky: Verwendung höherer Anstelltemperatur; M. Grünewald: Schaumfilter; A. Reichard und A. Riehl: Sarcinakrankheit 907; R. Reinke: Gegen das Auftreten schaler, trüber Biere im Hochsommer; Windisch: Formaldehyd in der Brauerei; C. Amthor: Stickstoffhaltige Bestandtheile in Würze und Bier; Handtke: Stickstoffverbindungen in Bierwürzen 908; P. Lindner: Untergähriges Bier während der Nachgährung; O. Reinke: Obergährige Biere; J. Takamine: Herstellung diastatischer und alkoholischer Fermente; Prinsen-Geerligs: Zuckerbildung aus Reis durch Pilze 909; O. Kellner: Die Herstellung von Sake; Kobert: Kwass; Will: Vor- und Nachtheile des Abkühlens des grünen Bieres 910; O. Reinke: Eiweisstrübungen im Biere; Jeanty-Vergnant: Diasthrose 911; L. Aubry: Diasthrose; H. Wegener, F. Jung und N. Immelen: Filter für Bier; Th. Barschall: Pasteurisiren von Fassbier; C. Masuhr und Ortmann & Herbst: Pasteurisirapparate; van Laer: Pasteurisiren von Bier;

E. W. Kuhn: Pasteurisirung von Bier; E. Voss und A. Dankhoff: Aluminiumfass 912; C. A. Hoz und C. Bernreuther: Pichmaschine; J. Brand: Brauerpech. — Untersuchungsverfahren 912; F. Schönfeld: Pilsener Biere; A. Lang: Salvatorbier; H. Kämmerer: Biere aus Nürnberger Brauereien 913; P. Mohr: Pentosen 914; C. Amthor: Zuckerbestimmung in Würzen; E. Jalowetz: Bestimmung von Saccharose im Malz; H. Schjerning: Die in Bierwürze vorhandenen amorphen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen; H. Will: Glutinkörperchen im Bier 915; J. Brand: Nachweis von Fluor im Bier; R. Hefelmann und P. Mann: Fluor im Bier; K. Ulsch: Malzanalyse; Ch. Cabanis: Malzbeurtheilung; H. Wolf: Bestimmung der Hitzigkeit der Gerste 916; K. Ulsch: Mälzungsversuche im Kleinen; C. Huber: Dichtebestimmung der Bierwürze. — Statistik 916; Biergewinnung in Dänemark; Frankreich; Vereinigte Staaten von Amerika; Verbrauch steuerpflichtiger Braustoffe und Biergewinnung im Brausteuergebiet 917; Uebersicht über den Materialverbrauch, die Biererzeugung sowie die Steuerzahlung der Brauereien im Brausteuergebiet und im Grossherzogthum Luxemburg während des Etatsjahres 1894/95 918 u. 919; Vergleichende Zusammenstellung des muthmaasslichen Bierverbrauchs in den deutschen Steuergebieten und im deutschen Zollgebiete 920.

Spiritus 921; C. Adler: Ausblaserohr für Dämpfer; C. Nemitz: Zerkleinerungsrohr für Dämpfer *921; R. Hentschel und Betche: Vorrichtung zum Enttrebern von Maische; R. Heinzelmann: Behandlung von Mais vor dem Dämpfen; G. Heinzelmann: Brennereimalz 922; G. Frede: Laugmalz und Reinzuchthefe II; G. Heinzelmann: Hampel's Maischentschäler; Delbrück: Fortschritte im Arbeiten mit Reinhefe; O. Saare: Whiskybereitung; E. Boullenger und M. Otto: Spiritusrectificationsapparate 924; G. R. Brock: Reinigung von Spiritus; R. Andrew: Reifmachen von Spirituosen; Vordermann: Arak auf Batavia; N. Caro: Synthetische Herstellung von Alkohol aus Calciumcarbid bez. Acetylen 925; F. Krüger und M. Peuckert: Alkohol aus Acetylen 926; Cuniasse und Raczkowski: Bestimmung von Benzaldehyd in Kirschwasser; K. Windisch: Kirschbranntwein; E. Polenske: Nordhäuser Kornwürze von Schiff und Sander; M. Glasenapp: Bestimmung geringer Mengen von Fuselöl. — Statistik 926; Spirituslieferung Deutschlands; Kartoffelverbrauch zur Branntweinerzeugung in Deutschland 928; Verarbeitung nicht mehliger Stoffe (ausser Melasse und Rüben); Gesammte Branntweinerzeugung 100proc. in den deutschen Melassebrennereien 929; Steuerfreier Branntwein zu gewerblichen Zwecken; Spiritusproduction Oesterreichs 930; Schweden; Dänemark; Spiritus in Russland; Spiritus in Frankreich 931.

Milch, Butter, Käse 931; A. G. Sundgren, W. Paasch, J. Nagel, G. Müller und J. Schäfer: Apparat zum Wärmen und Sterilisiren von Milch; Popp u. Becker: Sterilisirvorrichtung 932; Dieselben u. O. Fromme: Sterilisir- und Abfüllapparat; W. Wetterling: Pasteurisirapparat für Milch; R. L. Hentschel: Gewinnung und Vereinigung der in der Milch enthaltenen Nährstoffe; Milchuntersuchung 932; C. H. Wolff, R. Eichloff u. K. Böhmländer: Bestimmung des specifischen Gewichtes; Höft, E. Jahr, H. Tiemann und Nahm: Fettbestimmung in Milch; H. Schrott: Bestimmung des Säuregehaltes der Milch; L. Vaudin und Houdet: Colostrum der Kuh; F. Basenau: Verhalten der Cholerabacillen in roher Milch; A. Bernstein: Umwandlung des Caseïns der Milch; G. Gärtner: Verminderung des Caseïngehalts der Milch 933; C. Günther und H. Thierfelder: Milchgerinnung; A. Stutzer: Milch als Kindernahrung; G. Zirn: Milchzuckerfabrikation; A. K. Allik: Kumys. — Butter: H. Tiemann: Verbuttern von Rahm 934; G. Bähncke: Rahmansäuerung mittels Reincultur; Hittcher: Balance-Centrifuge; P. Vieth: Versuche mit Melotte's Handcentrifuge; A. F. Luez und A. F. Beyer: Kühlvorrichtung für Butter; J. H. Theberath: Herstellung von Kunstbutter *934; Hucho, Soxhlet, E. Frank, Schwarz und

G. Bruylants: Margarinefrage 935; E. Sell: Butterprüfung; B. Fischer u. A.: Butteruntersuchung. — Käse 935; Söldner: Caseïn der Kuhmilch; E. Gutzeit: Gerinnung der Milch durch Labflüssigkeit; E. v. Freudenreich: Reifungsprocess des Emmenthaler Käses; F. Schaffer: Herstellung von Emmenthaler Käse 936; W. v. Moraczewski: Verdauungsproducte des Caseïns; O. Henzold: Fettbestimmung im Käse.

Fleisch und Fleischwaaren 936; H. Averkamp: Apparat zum Pökeln von Fleisch; A. Römpler: Vorrichtung zum Transport von Fischen; A. Brunn: Herstellung von Fleischbrot; Fleischpulver; O. Finsen: Herstellung von Blutalbumin; Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp.: Somatose aus Fleisch 937; J. H. Milroy: Gerinnung der Eiweissstoffe des Fleisches beim Erhitzen; H. Steil: Fettes Fleisch; E. Vallin: Giftiges Fleisch; Baumert: Fleischuntersuchung; A. Stutzer: Verschiedene Fleischextracte; Derselbe: Liebig's Fleischextract 938; Derselbe: Bestimmung des Leims; Polenske: Conservirungsmittel für Fleisch und Fleischwaaren 939; G. Langbein & Cp.: Conservirungssalz; Suppenconserven 940; J. König und A. Bömer: Zusammensetzung des Fleischextractes; R. Hefelmann: Fleischconserven von Naumann; L. Bernegau: Herstellung von Fleischpulver; A. Chatin und A. Müntz: Austern 941.

Kaffee, Thee, Cacao 941; T. F. Hanausek: Entwickelung der Frucht und des Samens von Coffea arabica; S. Feitler: Brenner für Kaffee, Cacao u. dgl.; M. Martin: Gerstenkaffee; Kathreiner's Malzfabriken: Kaffeeersatz; A. Monari und L. Scoccianti: Kaffeerösten; E. Herfeldt und A. Stutzer: Untersuchungen über den Gehalt der Kaffeebohnen; A. Stutzer: Beschwerung des gerösteten Kaffees; A. Horn: Kühlvorrichtung für Chocolade; M. B. v. Donat: Eiweisshaltige Chocolade; H. Cohn: Cacao als Nahrungsmittel 942.

Sonstige Nahrungs- und Genussmittel 942; H. Paulsen: Conservirungsmaschine für Nahrungsmittel; H. Oppermann: Conservirung von Nahrungs- und Genussmitteln; G. F. Meyer: Herstellung vegetabilischer Extracte 943; E. Sarfert: Kartoffeln haltbar zu machen; Derselbe: Aufbewahren von rohen Kartoffeln; E. Stoltze: Dämpfapparat für Nahrungsoder Futtermittel; E. Jahr und B. Münsberg: Herstellung von leicht resorbirbaren Speisefetten; L. Disque: Herstellung von Pflanzen-Pepton; Fabriques de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse: Darstellung von geruch- und geschmacklosem Cocosnussöl; A. Rössing: Schwarzwerden von Gemüseconserven in Weissblechdosen; E. Hotter: Borsäuregehalt von Obst 944; K. B. Lehmann: Kupferhaltige Nahrungsmittel; E. Utescher: Kupfern grüner Conserven; T. F. Hanausek: Mutterkornfrage; Piorkowski: Typhusbacillen im Hühnerei; M. Mansfeld und E. Späth: Untersuchung von Schweinefett 945; R. Hefelmann: Bestimmung der Köttstorfer'schen Verseifungszahl; A. Bömer: Fällungsmittel für Albumosen; M. Gruber: Unschädliche Theerfarben zum Färben von Zuckerwaaren; K. Dieterich: Mikroskopie des Honigs; Filsinger: Unterscheidung von Kunst- und Naturhonig; M. Bottler: Beurtheilung von Honig; M. Bellier: Nachweisung von Abrastol; W. Busse: Pfefferuntersuchung; W. Krebs: Vanille 946; A. Vogl: Paprika; A. Tschirch: Myristicaceen; W. Busse: Muscatnüsse; Zusammensetzung der Prüfungs-Commissionen für Nahrungsmittel-Chemiker in Preussen.

Futtermittel 946; C. Pieper: Herstellung einer Kartoffelconserve für Gewerbe und Fütterungszwecke; M. K. Westcott: Pressfutter; D. A. Fyfe: Heu, Stroh u. dgl. Futterstoffe in gepresstem Zustand haltbar zu machen; A. Wagner: Futtermittel aus Torf und Melasse; Weber & Cp.: Viehfutter-Dämpfapparat; R. Schmidt: Verfahren zur Anreicherung fettarmer Stoffe; W. Bersch: Mais und Hirse 947; v. Dobeneck: Baumwollsaatmehl; G. Lange: Bestimmung der Cellulose; A. Stift: Bestimmung der Rohfaser in den Futterstoffen; A. P. Aitken: Bestimmung von Holzfaser in Futter-

mitteln; Stickstoffbestimmung im Baumwollsaatmehl; A. Köhler, F. Barnstein und W. Zielstorff: Künstliche Verdauung stickstoffhaltiger Futterstoffe durch Pepsinlösung 948; H. Weiske: Verdaulichkeit der Pentosane in Futtermitteln; B. Welbel und S. Zeisel: Bestimmung des Furfurols aus Pentosen und Pentosanen; A. Stift: Pentosen- und Pentosanbestimmung; E. Emmerling: Werth der Kohlenhydrate.

Neue Bücher 949; Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte; J. Ephraim: Sammlung der wichtigsten Originalarbeiten über Analyse der Nahrungsmittel; O. Hammerstein: Lehrbuch der physiologischen Chemie; E. Hanausek: Erdmann-König's Grundriss der allgemeinen Waarenkunde unter Berücksichtigung der Technologie 950; E. Ch. Hansen: Untersuchungen aus der Praxis der Gährungsindustrie; F. Hueppe: Naturwissenschaftliche Einführung in die Bakteriologie; Ad. Jolles: Ueber Margarine; J. Kühn: Berichte aus dem physiologischen Laboratorium; E. O. v. Lippmann: Die Chemie der Zuckerarten; J. Mayrhofer: Instrumente und Apparate zur Nahrungsmitteluntersuchung; A. Meyer: Untersuchungen über die Stärkekörner 951; E. Nöthling: Die Eiskeller, Eishäuser und Eisschränke; F. Plato: Anleitung zum Mischen von Branntweinen; H. Schlesinger und H. Becker: Grundzüge der Ernährung des gesunden und kranken Menschen; A. Stavenhagen: Einführung in das Studium der Bakteriologie; B. Tollens: Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate.

Statistik 951; Einfuhr und Ausfuhr des deutschen Zollgebietes.

VIII. Gruppe.

Chemische Technologie der Faserstoffe.

(Seite 953 bis 1041.)

Gespinnstfasern 953; C. Bergmann: Batschen der Jute; R. Baur: Röstverfahren; H. Boyle: Kaluihanf und ähnliche Faserstoffe; A. D. Estienne: Entrindungsmaschine für Ramiestengel u. dgl.; E. R. Lagerie: Wollentfettung 954; Gebr. Schüll: Carbonisirapparat: H. Schirp: Carbonisirtrommel; A. J. Dern: Trocknen oder Carbonisiren von Gespinnstfasern *954; A. Bayer und C. Herhold: Reinigung der Wolle 955; H. Silbermann: Seeseide; H. de Chardonnet; Herstellung künstlicher Seide; R. Langhans: Herstellung einer verspinnbaren Masse aus Cellulose 957; F. Lehner: Herstellung glänzender Fäden aus nitrirter Cellulose; A. Wöscher: Künstliche Seide 959; E. Herzog: Künstliche Seide; O. Schlesinger: Kunstseide 960; M. Rubner: Wärmeleitungsvermögen der Kleidungsstoffe; Derselbe: Luftbewegung und Wärmedurchgang bei Kleidungsstoffen 962; Derselbe: Wärmeschutz durch trockene Kleidungsstoffe 963.

Bleicherei 963; Bleichen der Leinengarne; Bleichen von Leinen; A. Lohmann: Bleichen wollener Stückwaaren 964; J. Tattersall: Garnwasch- und Garnschlichtmaschine 965; G. A. Greeven: Waschmaschine für Garn in Strähnen; A. Th. Sarfert: Wasch- und Walkmaschine; J. Schweiter: Scheuermaschine für Seidenstoffe; C. A. Sahlström: Reinigen von Faserstoffen; H. Wächter: Waschmittel; H. Schiedges: Breitwaschmaschine für Gewebe; Gräger's chem. techn. Fabrik: Walken von Gewebstoffen; H. Silbermann: Bastseife; A. Conkling: Maschine zum Stärken von Wäschestücken; Vorwerk & Sohn und B. Cohnen: Vorrichtung zum Appretiren; E. Bach: Rührwerk für Schlichtmaschinen 966; Bödinghaus & Cp.: Herstellung von wasserdichten halbseidenen und halbwollenen Geweben; S. Salomon: Wasserdichtmachen; H. Dornig: Stärken und

Schlichten der Garne; H. Richard: Appretur der Zanellas und Lastings 967; Seidenwolle.

Färberei und Zeugdruck 971; Apparate; B. Thies: Gespinnstfärbeapparat *971; Linkenbach und Holzhauser: Apparat zum Färben und Waschen von Garn *971; J. O. Obermaier: Apparat zum Beizen, Färben und Waschen 972; E. Gessler: Färbeapparat *972; H. Thies: Entluften von Faserstoffen; H. Schirp und A. Köhne: Färbeapparat *792; Schatz: Stückfärbemaschine 973; J. Fischer und P. Haase: Vorrichtung zum Färben; C. Bräutigam: Färbeapparat *973; H. Lange und R. Hömberg: Vorrichtung zum Färben und Bleichen von Gespinnstfasern 974; C. M. Hantke: Maschine zum Bleichen, Färben u. s. w. *973; K. Schniter: Apparat zum Behandeln von Kardenbändern 975; O. Krüger: Färben, Bleichen, Imprägniren; W. Albert: Färbemaschine; J. M. Collins: Garnstange für Maschinen zum Färben und Waschen; G. Knackstedt und F. Geissler: Vorrichtung zum Ausquetschen von Garnsträhnen; F. Gebauer: Walzen, Revolver für Färbemaschine; F. Gebauer: Walzenmangel; W. Mather: Maschine zum Befeuchten von Geweben; A. Silverberg: Vorrichtung zum Bedrucken; G. Markus, M. Bänder und F. Sicker: Bedrucken von Kettengarnen, Geweben 976; H. Peters: Drucktisch für Cylinderdruckmaschinen; F. Wiebel: Wechselnde Farbenabstufungen beim Bedrucken von Textil- und anderen Stoffen; Derselbe: Druckmaschine für Gewebe, Papier u. dgl.; F. du Closel & Blanc: Moiriren von Geweben; C. A. Weidinger: Maschine zum Reinigen der in den Zeugdruckmaschinen benutzten Druckunterlagen 977; J. Cadgène: Aufdrucken von Sahlleisten; E. Schädlich und J. H. Ermbter: Vorrichtungen zum Aufdrucken; C. Baumgarten: Waschen, Kochen und Dämpfen begrenzter Stellen von Geweben; Zittauer Maschinenfabrik & Eisengiesserei: Färbeapparat; A. Clavel: Vorrichtung zum Erleichtern des Musters *977; A. Lohmann: Trockenapparat 978; G. Kaiser: Trockenapparat *978; H. Botschen: Vorrichtung zur Herstellung geschnittener Bänder; C. G. Wilke: Herstellung vertiefter Muster 979. — Patentirte Verfahren 979; M. E. Waldstein, A. H. Peter und E. Spott: Beizen; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Farbstoffe auf Wolle; Dieselben: Färben von Wolle mit Nitro-, Chlor- und Brom-Derivaten von Alizarinfarbstoffen; Dieselben: Herstellung blauer Farbstoffe auf der Faser aus der Diazoverbindung 980; Dieselben: Erzeugung von Roth auf der Faser mittels Paranitranilin; Dieselben: Herstellung schwarzer Azofarben auf der Faser aus β-Naphtol; Dieselben: Zerstörung von Naphtol auf der Faser durch Oxydation mittels Persulfaten 981; Dieselben: Erzeugung einer blauen echten Farbe aus Dianisidin und Naphtol auf der Faser; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Schwarze Azofarbstoffe auf der Faser; Dieselben: Erzeugung von waschechten Färbungen 982; Dieselben: Unlösliche Azofarben neben Dianisidinblau auf der Faser; L. Casella & Cp.: Erzeugung von braunen, violetten und schwarzen Farbstoffen auf der Faser; E. Lauber und L. Caberti: Verfahren zur Herstellung unlöslicher Azofarben auf Baumwolle 983; Badische Anilin- und Sodafabrik: Herstellung violettschwarzer bis schwarzer Färbungen und Drucke auf Baumwolle, Jute, Leinen; Dieselbe: Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser; Dieselbe: Gelbe Färbungen auf Seide 984; W. Stephan: Echtfärben indigogeblauter Wolle; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation: Färben und Drucken unter Anwendung von Azofarbstoffen 985; J. Zuurdeeg: Färben und Wasserdichtmachen von Geweben; E. Michaelis und C. Henning: Hyposulfit-Indigoküpe; W. Spindler: Herstellung gleichmässig abschattirter Färbungen; E. Erdmann und O. Borgmann: Färben von Wolle und Seide; Chemische Fabrik Bettenhausen Marquardt & Schulz: Beseitigung der grünen Farbe von Geweben 986; A. Schwabedissen: Aetzblaudruck auf Mangangrund; Société Blanchon & Allegret: Indigodruck;

A. P. Works: Erzeugung und Fixirung farbiger Muster auf Baumwolle; E. Jantsch: Herstellung mehrfarbiger Drucke auf Baumwollgewebe 987; Oesinger & Cp.: Zeugdruckfarben aus basischen Theerfarbstoffen; Potter & Cp.: Zeugdruck; Heilmann & Cp.: Herstellung gemusterter kreppartiger Baumwoll- oder Leinengewebe; G. v. Georgievics: Theorie des Färbens 988; Georgievics und E. Löwy: Vertheilung von Methylenblau zwischen Wasser und mercerisirter Cellulose; R. Gnehm und G. v. Georgievics: Theorie des Färbeprocesses 991; E. Reisse und H. Silbermann: Theorie des Färbens 992; H. Silbermann: Chromsaure Chromoxyde als Beizen 993; L. Liechti und J. J. Hummel: Ueber Beizen von Wolle mit Chrom 995; J. J. Hummel und W. M. Gardner: Chrombeizen für Wolle; A. Ganswindt: Beizen der Wolle mit Kaliumdichromat; Chrombeize 996; P. Körner: Oxalsäure in der Wollfärberei; W. Schaposchnikoff: Rolle der Oxalsäure beim Aetzen von Küpenblau; A. Bonnet: Metalloxyde auf pflanzlicher Faser 997; A. Kertész: Fixirung der Diaminfarben; H. Silbermann: Diaminfarben in der Färberei der Strangseide 998; L. Caberti: Wasch- und Seifenechtheit 999; L. Caberti und A. Feer: Beständige Azofarben; A. Karasek: Erzeugung von Azofarbstoffen in der Faser; M. Philip: Erzeugung und Umwandlung von Azofarbstoffen auf der Faser 1001; J. German: Lichtechtheit schwarzer Woll- und Halbwollstoffe 1004; P. T. Austen: Hämatoxylin auf chromirter Wolle 1005; A. Lehne: Lichtechtheit einiger Farbstoffe; J. Berger: Kammzugfärberei; R. Michel: Färberei loser Baumwolle 1006; E. Müller: Färben loser Wolle im mechanischen Färbekessel; G. Mecklenburg: Halbwollfärberei; M. Böhler: Schwarz auf Halbseide; H. Silbermann: Halbseidenbandfärberei 1007; Theerfarbstoffe für Militärtuche 1009; M. Kitschelt: Echte Theerfarbstoffe zum Färben der Uniformtuche; Untersuchung von echttheerfarbigen Militärtuchen 1010; E. Hoffmann: Melirblau für Manteltuch 1012; H. Schmid: Die neuen Principien der Türkischrothfärberei; W. J. Lukianoff: Türkischroth auf Garne 1013; C. Liebermann und P. Michaelis: Analysen alizaringefärbter Baumwollstoffe 1014; Flinthoff: Fuchsinbildung beim Entwickeln von Anilinschwarz; F. P.: Diamantschwarz auf einem Bad für lose Wolle 1015; V. Werner: Bereitung der Diazolösung zur Herstellung des Paranitranilinrothes 1016; C. Caberti und C. Peco: Basische Theerfarben für das Prud'homme'sche Anilinschwarzverfahren; Dieselben: Nitrosaminroth für Färberei und Zeugdruck 1018; Blau-Roth-Druckverfahren; P. Jeanmaire: Weiss auf Küpenblau; C. Bötsch: Küpenreserven 1019; B. Maslowski: Alkalische Aetzfarben auf Türkischroth 1020; E. Lauber und L. Caberti: Aetzen substantiver Farbstoffe; R. Kubli: Weiss- und Buntätzungen einiger substantiver Baumwollfarbstoffe 1021; A. Smirnoff und B. A. Rosenthal: Drucken basischer Farbstoffe; N. Diakonoff: Aetzen und Reservagen auf Kattun; G. Stein: Anwendung verschiedener Farbstoffe im Vigoureux-Druck; L. Caberti und C. Peco: Reserven unter Azofarbstoffen 1024; O. Müller: Velvetfärberei; H. Silbermann: Trockenfärben der Seide; A. Lohmann: Färberei und Appretur wollener Plüsche; E. Erdmann: Färben von Haaren und Federn; C. O. Weber: Farblacke 1025.

Papier 1027; W. H. Caldwell: Stoffmühle; Eisengiesserei und Maschinenfabrik Bautzen: Maschine zum Zerfasern von Zellstoff; L. Engelmayer und F. Anders: Siebtrommel; B. Serog: Kocher; N. P. Wedege: Entleerungsvorrichtung an Kochern; E. H. Nacke, A. Karger und J. P. Cornett: Papierstoffholländer; B. Cawthorn: Bleichvorrichtung; H. Hoeborn, F. Andres, A. Ehinger und R. Emmel: Papiermaschine; A. Kumpfmiller und E. Schultgen: Vorrichtungen zum Eindicken von Sulfitcelluloseablaugen; Carpenter & Schulze: Entsäuern der Kochlaugen; C. D. Ekmann: Dextrongewinnung auf Sulfitlaugen; Mitscherlich und Ekmann: Sulfitcellstoff 1028; C. F. Cross, E. J. Bevan und C. Beadle:

Chemie der Cellulose; Adansoniafaser; W. Herzberg: Arundo donax 1029; H. Wichelhaus: Kocherlaugen der Sulfitcellulosefabriken 1029; F. B. Ahrens: Sulfitlaugen der Cellulosefabriken 1031; Th. Knösel: Holländertröge; C. Beadle: Wachsbildung im Holländer; A. Hansel: Wasserdichtmachen von Papier und Geweben; J. A. Schelfhoudt: Bronzefarbe für Papierfabrikation; O. K.: Pergamentpapier *1031; F. Wolesky: Rothwerden des Zellstoffes beim Bleichen 1033; F. Wolesky und E. Haase: Einwirkung des Sonnenlichtes auf die Leimfestigkeit 1034; R. E. Liesegang: Licht und Leimung 1036; W. Herzberg: Schreibpapiere des Papierkleinhandels 1037; Derselbe: Papierprüfung; G. Dalen: Längenänderung des Papieres; W. Herzberg: Ausdauerfähigkeit unserer Papiere. — Papierprüfung 1040; R. Lenz: Festigkeit und Dehnung von Papier; P. Klemm: Bestimmung von Papierfasern; J. B. Höhn: Reagens auf Holzschliff; O. Winkler und W. Herzberg: Löschpapierprüfung 1041; Knapp: Chromtinte; G. Wisbar: Tinte.

Neue Bücher 1041; L. David: Rathgeber für Anfänger im Photographiren; J. M. Eder: Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik für das Jahr 1895; E. Knecht, Ch. Rawson und R. Löwenthal: Handbuch der Färberei der Gespinnstfasern; A. Miethe: Lehrbuch der praktischen Photographie.

IX. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Gewerbe.

(Seite 1042 bis 1124.)

Fette und Schmiermittel 1042; O. Hentschel: Talgschmelzapparat; H. Dignef: Ofen zum Ausschmelzen von Fett; J. Kaleczok: Fettextractionsapparat; J. Tong und J. R. Wood: Filtervorrichtung für Oel; P. Wider: Oelfilter; E. Brückner: Oelfilter; F. B. Aspinall, R. W. Hoar und G. H. Wise: Reinigung von Oelen und Fetten; F. Boulton: Reinigung von Oel 1043; H. Nördlinger: Fettgehalt der Palmkerne 1044; H. Heller: Herstellung von Kunstthran; R. Kissling und M. Alsberg: Selbsterwärmung fetter Oele 1045; H. Nördlinger: Rostschützendes Schmiermittel; E. Donat: Verhalten fetter Schmieröle gegen Metalle; S. Aisinmann: Einwirkung der Mineralschmieröle auf Metalle 1046; D. Holde: Vergleichende Schmierölnntersuchungen; Derselbe: Schmierölprüfungen 1047; Derselbe und A. Ruhemann: Erstarrungsvermögen des Rüböles 1048; Holde: Qualitativer Nachweis unverseifbarer Oele in fetten Oelen; Derselbe: Harzgehalt und Verseifungsfähigkeit der Mineralschmieröle; Derselbe: Reinheitsgrad der handelsüblichen pflanzlichen und thierischen Schmieröle 1053; H. Schweitzer und E. Lungwitz: Specköl und Walfischthran 1055; J. Klimont: Bestimmung von Harzöl in Mineralöl; L. Crismer: Kritische Lösungstemperaturen; W. Schmitz-Dumont: Untersuchung der Lederfette; H. Fresenius und A. Schattenfroh: Nachweis und Bestimmung von Metallen in fetten Oelen; H. D. Richmond: Maumené's Prüfung von Oelen; O. Hehner: Gewichtsanalytische Bestimmung der Absorption von Brom durch Fette 1056; J. Ephraim: Jodadditionsverfahren; H. Beckurts und H. Heiler: Fettuntersuchungen mit dem Refractometer von Zeiss; R. Henriques: Bestimmung der Verseifungs- und Reichardt-Meissl'schen Zahlen 1057; G. Lunge: Bestimmung der Zähflüssigkeit; R. Hutchison: Reinigung von Wollfett; W. Busse: Reinigung von Wollfett 1058; M. Ekenberg und L. Monten: Wollfett; H. Kupffender, P. Lohmann, Medicus und J. Lifschütz: Wollfettuntersuchung 1059; W. Herbig: Untersuchung von Wollfett; Holde und Ruhemann: Chlorgehalt in Adeps lanae.

Fettsäuren, Seife, Glycerin 1059; E. Urbach und V. Slama: Ueberhitzer für die Destillation von Fettsäuren; Dieselben: Destillirapparat für Fettsäure, Kohlenwasserstoffe u. dgl. *1059; Dieselben: Tellercondensationsapparat für Fettsäuren 1061; F. A. Friccius-Grobien: Ausblasen von Druckkesseln zum Spalten von Fetten *1061; A. Motard & Cp.: Nutzbarmachung der Rückstände der Fettdestillation 1062; B. Lach: Stearinindustrie *1062; L. Weinstein: Kerzenfabrikation 1064; L. J. Baptiste: Kerzengiessmaschine; O. Behrend: Constitutionsbeziehungen zwischen Ricinölsäure und Oelsäureabkömmlingen; H. J. Kratzenberg: Herstellung harter, trockener Seife *1064; A. Gross und L. Leitersdorfer: Herstellung von Seife; Luhn & Cp.: Salmiak-Terpentinseife 1065; J. O. Klimsch: Herstellung harter Harzseifen; Brandon & fils: Maschine zum Pressen von Seife; C. Deite: Toiletteseife; Sieden von Naturkornseifen; Schmierseifesieden; Motard & Cp. und F. Eichbaum: Ricinusöl 1066; R. Scheuerle: Textilseife; Schwindelseifen; Rau: Carol-Weil'scher Seifenextract; F. Fuchs: Knochenfettverseifung; Concessionsertheilung; F. Krafft und H. Wiglow: Fettsaure Alkalien und Seifen mit Wasser. — Glycerin 1071; S. J. W.: Glycerinausbeute verschiedener Fette bei der Verseifung; J. Lewkowitsch: Seifenunterlauge 1072; B. Lach: Rohglycerin; Derselbe: Glycerinfabrikation *1072; F. Gantter: Bestimmung des Glycerins 1075.

Firnisse, Anstriche 1075; H. Flemming: Herstellung von Lacken; E. Schaal: Ersatz der Lackharze; S. H. Cohn: Herstellung von Oelfarben 1077; A. Buecher: Rostschutzanstrich; F. Walton: Oxydiren trocknender Oele *1078; Derselbe: Maschine zur Herstellung von Linoleummosaik 1080; H. W. Godfrey und J. S. Farmer: Maschine zur Herstellung von Linoleummosaik; W. B. Priest: Weisse Deckfarbe; W. H. Hyatt: Bleisulfatanstriche; A. W. Keim: Wetterfeste Wandmalerei; J. Perl: Vernieren von Metallen, Bein, Celluloid u. dgl. 1081; E. M. Arndt: Herstellung von Stempelfarben 1082; Nafzger & Rau: Herstellung eines Bindemittels für Wärmeschutzmassen; R. Wiggert: Herstellung von Dachpappe 1083; E. Pilz: Herstellung von Abziehbildern; A. Zehra: Farbige Stiefelwichse; A. Wahczynski: Herstellung farbiger Schuhwichse; A. Gentzsch: Isolirmasse für elektrische Zwecke 1084; H. Amsel und F. Filsinger: Untersuchung von Leinöl und Leinölfirnissen; R. Hefelmann und P. Mann: Untersuchung von Leinöl, Leinölfirniss und Oelfarben; Parker: Lackanalyse 1085; M. Lach: Harzdestillation; A. Livache: Trocknen von Oelen; Terpentinöluntersuchung 1086; G. Hagemann: Dichtungsmasse.

Kautschuk u. dgl. 1086; O. Chimani: Bau und Anordnung der Milchröhren der Guttapercha und Kautschuk liefernden Pflanzen; H. E. Serullas: Gewinnung von Guttapercha aus dem Guttaperchabaum; C. O. Weber: Vulcanisiren von Kautschuk; J. Frankenburg: Maschine zur Herstellung wasserdichter Gummistoffe; Henriques: Kenntniss des Kautschuks; J. Altschul und R. Henriques: Einwirkung von Schwefel auf ungesättigte Fettkörper 1088; M. Smetana: Hartgummiersatz; A. Mittelocher: Herstellung dunkler Celluloidtafeln; R. Ch. Schüpphaus: Herstellung von Pyroxylinmassen; Thiele & Stocker: Plastische Masse; W. Kuwert und E. Büschler: Herstellung einer Tinte oder Farbe zum Schreiben oder Drucken auf Celluloid 1089; H. Thürfelder: Vorrichtung zum Giessen von Cigarrenspitzen; C. Raspe: Glasiges Elfenbein weniger durchscheinend zu machen; A. Haymann: Verfahren zur Bearbeitung der Oberfläche von stoff-, horn- oder steinnussähnlichen Knöpfen aus Cellulose, Pappe oder ähnlichem Material; G. Dalén: Klebkraft verschiedener Gummisorten.

Gerberei, Leim 1089; J. G. Parker und H. R. Procter: Gerbstoffextracte; F. Cerych: Analyse von Eichenholzextract nach dem Hautpulververfahren 1090; L. Fajans: Studien über Tannin 1092; C. Böttinger: Glucosazon aus Sumach und Vallonen; W. Eitner: Verhalten verschiedener Gerbstoffe bei der Extraction unter Dampfdruck; A. Thomann: Gerbe- und Aescher-

Rührwerk *1092; L. Alexander: Lederschmiermittel 1093; F. Hartmann: Herstellung von Fischbeinleder; A. Herrmann: Färben gegerbter Thierhäute; J. H. Epstein: Marmoriren von Leder; F. Ergang: Lederfärbemaschine; E. Weyers: Lederwalkfass; G. F. Bögel: Lederwalze 1094; A. Palencsar: Riemenstreckmaschine; J. Ammon: Bügelmaschine für Leder; F. Andreasch: Gährungserscheinungen in Gerbbrühen; Combinationsgerbungen; W. Eitner: Wirkung der Elektricität in der Gerberei; F. Andreasch: Gerbstoffextraction in den Vereinigten Staaten 1095; W. Eitner: Verluste an Hautsubstanz beim Aeschern; Derselbe: Gewichtsergebniss bei Sohlleder 1096; v. Schröder und Pässler: Sämischleder; J. Pässler: Fortschritte auf dem Gebiete der Gerberei 1104; E. J. Müller: Lederfärberei; P. Bertram: Färben des Leders mit basischen Farbstoffen 1105; G. Watson Gray: Numerischer Ausdruck für die Farbe in Gerbstofflösungen 1106; W. H. Krug: Tanninbestimmung mit Metalloxyden; J. Pässler: Analyse der sauren Gerbebrühen; B. Weiss: Degrasanalyse 1107; Derselbe: Gerbstoffbestimmung; v. Schröder, A. Bartel und W. Schmitz: Zuckerbestimmung und Zuckergehalt der Gerbmittel. — Leim 1114; W. Grillo und M. Schröder: Gewinnung von Leim aus Knochen mittels Schwefligsäure; P. C. Hewitt: Klären von Leimbrühen 1116; Derselbe: Herstellung von Leimtafeln; E. S. Spencer: Schuppenförmige Gelatine 1117; P. C. Hewitt: Verfahren zum Kühlen von Leim und zur Herstellung von Leimtafeln; H. Allenbach: Trocknen von Leim; Hastrup & Cp. und J. A. T. Clasen: Herstellung eines Bindemittels für Leimfarben; G. Seeligmann: Verfahren zur Bestimmung der Bindekraft von Leim; W. Fahrion: Untersuchung von Leim.

Abfallverwerthung, Dünger 1117; R. Henneberg: Gewinnung von Fett und Leim aus thierischen Abfällen *1117; E. Reuther: Apparat zur Gewinnung von Leim, Fett und Dungpulver 1119; J. Ch. W. Stanley und W. Hughes: Apparat zur Verarbeitung von Fischabfällen; F. Otte: Verarbeitung thierischer Cadaver; A. Mitscherlich: Herstellung von Klebstoffen; Brandenburg & Cp.: Darstellung fein zertheilter Kohle 1121; H. v. Domarus: Desinfectionsmittel; Fabrikabwässer; F. Hulwa: Selbstreinigung der Oder; Abwasser von Zuckerfabriken; F. Nobbe, L. Hiltner und E. Schmid: Knöllchenbakterien der Leguminose 1122; F. Nobbe und L. Hiltner: Aufnahme von freiem Stickstoff; H. J. Merck & Cp.: Guanoeinfuhr.

Holzconservirung u. dgl. 1122; Th. H. Norton: Holzimprägnirung; A. de Sainte-Marie: Das Schwinden des Holzes zu beschleunigen; Ch. Hummel: Vorrichtung zur Herstellung von Holzmaserdruck 1123; C. Köster: Herstellung künstlicher Fourniere; F. Voy: Herstellung von Mosaikplatten aus Buchenkopfholz; E. Gröbe: Cementirung von Holz; G. Grossheim: Herstellung von Holz- und Marmoririmitation; J. Marchet: Einfluss des Wassergehaltes auf die Festigkeit des Holzes.

Neue Bücher 1123; H. Amsel: Ueber Leinöl und Leinölfirniss; R. Benedikt und J. Lewkowitsch: Chemical Analysis of Oils, Fats, Waxes 1124; Bohm und Grohn: Ueber die Müllverbrennung in England; J. Grossmann: Die Schmiermittel; H. Joly: Technisches Auskunftsbuch für das Jahr 1894; A. Künkler: Die Maschinenschmierung; H. Mayer: Das Harz der Nadelhölzer; v. Schröder und A. Sawadski: Wörterbuch.

X. Gruppe.

Apparate.

(Seite 1125 bis 1140.)

H. Müller: Gaslöthvorrichtung *1125; G. Pfeiffer: Bestimmung des specifischen Gewichtes von Gasen *1125; E. Theisen: Flüssigkeiten und Gase

1126; G. Lunge und L. Rohrmann: Apparat zur gegenseitigen Einwirkung von Flüssigkeiten und Gasen *1126; F. Windhausen: Verfahren, aus Gasgemischen Antheile derselben zu condensiren 1127; A. Vivien: Apparat zum Behandeln von Flüssigkeiten mit Gasen; A. Müller: Apparat zum Zerstäuben von Flüssigkeiten; F. Brandenburg: Mischen breiiger oder flüssiger Massen mit Gasen *1127; A. Weickmann: Apparat zum Entsäuern von Dämpfen und Gasen *1128; R. Reichling: Vorrichtung zum Sättigen von Flüssigkeiten mit Salzen; Kallensee: Auslaugevorrichtung für Farbholz, Lohe, Hopfen u. dgl. *1128; C. E. Grote: Auslaugeapparat *1129; M. J. Pupin: Saugepumpe zum Heben von Flüssigkeiten *1130; C. Postranecky: Kochkessel mit Dampfmantel; Gebr. Heine: Schleuder mit säurebeständigem Einsatz *1130; Mommer & Cp.: Vorrichtung zur Entwässerung und Wiedererwärmung *1130; E. Passburg: Trockenapparat *1131; Schmidt, Kranz & Cp.: Trockenvorrichtung *1131; R. Cuncliffe: Trockenvorrichtung *1132; G. Stucky: Trommeltrockner *1132; M. Fischer: Trommeltrockner; A. Mitscherlich: Trocknen von pulverförmigen Körpern *1132; F. E. Otto: Trockenvorrichtung *1133; R. Henneberg: Trockenapparat *1133; O. Frank: Vacuumtrockner; W. H. Uhland und W. Deutsch: Kanaltrockenanlage; Hillig und Westphal: Kanaltrockner *1134; G. Möller: Trockenanlage *1134; E. Hartmann: Trockenvorrichtung mit treppenartigen Trockenflächen *1135; H. Hansen: Trockenvorrichtung für Torf u. dgl. *1135; J. A. Ebert: Schachttrockner; C. de Smet: Schachttrockner *1135; J. G. Hooper: Trockenthurm *1136; F. Hrachovina: Trockenvorrichtung; F. Lichtenfeld: Darre; F. Leyser und O. Riemann: Tellertrockner; Trockenmaschine; L. Baumann: Trockenapparat; D. Grove, Kathreiner's Malzkaffeefabriken, A. F. Ramos und M. Martin: Röstvorrichtungen; C. Mächtle: Vorrichtung zum Abheben der Leimplatten von den Trockenrahmen 1137; J. Schmidt: Farbenmühle *1137; E. Dresse: Heber *1137; G. W. A. Kahlbaum: Mischluftpumpe zum Heben von Flüssigkeiten *1137; P. Kestner: Pulsometer *1138; G. Plath: Thonkühlschlange *1139; J. Walter: Kühler für Laboratorien *1140; F. Meyer: Waschflasche mit Flüssigkeitsdichtung *1140; Greiner & Friedrichs: Waschflasche.

Autoren-Register 1141.

Sach-Register 1169.

Verzeichniss der Deutschen Reichspatente 1199.

Kurze Bezeichnungen der benutzten Zeitschriften.

American Chemical Review (Chicago)	*Am. Rev.*
— Chemical Journal (Baltimore)	*Am. Chem.*
— Manufacturer and Iron World (56, 57)	*Am. Iron*
— Journal of Science (Sillimann)	*Am. Science*
— - - Industrie (Pittsburgh)	*Am. Industr.*
— Gaslight Journal	*Am. Gas.*
Amerikanische Bierbrauer	*Am. Bierbr.*
Analyst (The) (London)	*Anal.*
Annalen der Oenologie	*Ann. Oenol.*
— der Landwirthschaft	*Ann. Landw.*
— der Physik und Chemie (Wiedemann)	*Ann. Phys.*
— für Gewerbe und Bauwesen (Glaser)	*Ann. Glaser*
Annales agronomiques	*Ann. agr.*
— de chimie et de physique	*Ann. chim.*
— des Mines (Paris)	*Ann. min.*
— industrielles (Paris)	*Ann. ind.*
Archiv für Pharmacie	*Arch. Pharm.*
— für Hygiene	*Arch. Hygiene*
Archives de pharmacie	*Arch. ph.*
Bayrisches Brauer-Journal (Nürnberg)	*B. Brauer.*
Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt (München)	*Bayer. Ind.*
Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie	*Beibl. Phys.*
Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch (Wien)	*Bergh. J.*
Berg- und hüttenmännische Zeitung (Leipzig)	*Bergh. Zg.*
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	*Ber. deutsch.*
— der österr. Gesellschaft z. Förder. d. chem. Industrie	*Ber. österr.*
Bierbrauer (Der)	*Bierbr.*
Blätter für Zuckerrübenbau (Berlin)	*Bl. Zucker.*
Böhmische Bierbrauer (Der)	*Böhm. Bier.*
Boston Journal of Chemistry	*Boston.*
Branntweinbrenner (Der)	*Branntw.*
Brauer und Mälzer (Der) (Chicago)	*Brauermalz.*
Brautechnische Rundschau (Mährisch-Ostrau)	*Brautechn.*
Braumeister (Der) (Chicago)	*Braum.*
Brauerzeitung (Norddeutsche)	*Brauerzg.*
Brewer's Journal (The)	*Brew. J.*
Bulletin de l'Académie royale de Belgique	*Bull. Belg.*
— de l'Association belge des Chimistes	*Bull. Assoc.*
— de la Société chimique de Paris	*Bull. chim.*
— - - - d'Encouragement (Paris)	*Bull. encourag.*
— - - - ind. de Mulhouse	*Bull. Mulh.*
— - - - ind. de Rouen	*Bull. Rouen.*
— - - - de l'industrie minérale (St. Etienne)	*Bull. min.*
— - - Station agricole exp. de Gembloux	*Bull. Gembl.*

Bulletinul Soc. de Sciinte Fizice Bucuresci,	*Bull. Fizice.*
Centralanzeiger für Ziegel- und Kalkindustrie	*C. Ziegel.*
Centralblatt für die Textilindustrie (Berlin)	*Centr. Text.*
Chemical News (The) (London)	*Chem. N.*
— Trade Journal	*Chem. Trad.*
Chemikerzeitung	*Chemzg.*
Chemische Industrie (Die)	*Chem. Ind.*
Chemisches Centralblatt	*Chem. Centr.*
Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie	*Chem. Rev.*
Civilingenieur (Der)	*Civiling.*
Comptes rendus (Paris)	*C. r.*
Comptes rendus de la Société de l'industrie minérale (St. Etienne)	*C. miner.*
Corps gras industriels (Les)	*Corps gras*
Deutsch-Amerikanische Apothekerzeitung	*D. Am. Ap.*
Deutsche Bauzeitung	*D. Bauzg.*
— Bierbrauer	*D. Bierbr.*
— Chemikerzeitung	*D. Chemzg.*
— Färberzeitung	*D. Färberzg.*
— Zuckerindustrie (Die)	*D. Zucker.*
Dingler's polytechnisches Journal	*Dingl.*
Elektrotechnische Zeitschrift (Berlin)	*Elektrot.*
Engineer (London)	*Engineer*
Engineering (London)	*Engineering*
— and Mining Journal (New-York)	*Eng. Min.*
Färberzeitung	*Färbz.*
Fischer's Jahresbericht ü. d. Leistungen d. chem. Technologie	*J.*
Forschungen auf dem Gebiete der Viehhaltung	*F. Viehh.*
Gambrinus (Wien)	*Gambr.*
Gastechniker (Wien)	*Gastechn.*
Gasworld (The) (London)	*Gasw.*
Gazzetta chimica italiana	*Gazz. ital.*
Génie civil (Le) (Paris)	*Génie*
Gerber (Der)	*Gerber*
Gerberzeitung	*Gerbzg.*
Gesundheitsingenieur (München)	*Gesunding.*
Giornale di Farmacia, die Chimica (Turin)	*Giornale*
Glückauf (Essen)	*Glf.*
Hopfenlaube (Die)	*Hopfenl.*
Hopfenzeitung (Allgemeine)	*Hopfzg.*
Iron (London)	*Iron*
Iron Age (The) (New-York)	*Ironag.*
Jern-Kontorets Annaler (Stockholm)	*Jernk.*
L'Industria (Mailand)	*Industria*
Industries & Iron (London)	*Industries.*
Journal de l'éclairage au gaz	*J. éclair.*
— des fabricants de sucre et des destillateurs	*J. sucre.*
— de pharmacie et de chimie	*J. pharm.*
— der russisch phys.-chemischen Gesellschaft	*J. russ.*
— für Gasbeleuchtung	*J. Gasbel.*
— für Landwirthschaft	*J. Landw.*
— für praktische Chemie	*J. prakt.*
— of Gaslighting	*J. Gaslight.*
— of the American Chemical Society (Easton)	*J. Amer.*
— of the Chemical Society	*J. Soc.*
— of the Franklin Institute (Philadelphia)	*J. Frankl.*
— of the Society of Arts	*J. Arts*
— of the Society of Chemical Industry (London)	*J. Chemical*

Journal of the Society of Dyers and Colourists	*J. Colour.*
— of the Iron and Steel Institute	*J. Iron*
Keramische Rundschau (Coburg)	*Keram.*
Landwirthschaftliche Versuchsstation (Die)	*Landw. Vers.*
— Jahrbücher (Berlin)	*Landw. Jahrb.*
Liebig's Annalen der Chemie	*Lieb. Ann.*
Metallarbeiter (Der)	*Metallarb.*
Milchzeitung	*Milchzg.*
Mittheilungen a. d. Königl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin	*M. Berlin.*
— des bayrischen Gewerbemuseums	*M. bayer. G.*
— der Oesterr. Versuchsstation f. Brauerei in Wien	*M. Brauer.*
— des Technologischen Gewerbemuseums (Wien)	*M. Wien.*
Monatshefte für Chemie	*Monat. Chem.*
Monatsschrift für Textilindustrie (Leipziger)	*M. Textil.*
Moniteur scientifique (Paris)	*Mon. sc.*
Montan-Industrie-Zeitung (Ungarische)	*Montan*
Neue Brennereizeitung	*N. Brennzg.*
— Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie	*N. Rübenz.*
Oesterreichs Wollen- und Leinenindustrie	*Oesterr. Woll.*
Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen	*Oesterr. Bergh.*
Oesterreichisch-Ungar. Zeitschrift für Zuckerindustrie	*Oesterr. Zucker*
Official Gaz. Unit. States Pat. Off.	*Off. Pat.*
Oil, Paint and Drug Reporter	*Oil*
Papierzeitung (Berlin)	*Papierzg.*
Pharmaceutische Centralhalle	*Ph. Centrh.*
— Rundschau (New-York)	*Ph. Rundsch.*
— Zeitung (Berlin)	*Ph. Zg.*
— — für Russland	*Ph. Russ.*
Polytechnisches Centralblatt (Berlin)	*Pol. C.*
Proc. of the Royal Soc. of London	*Proc.*
Protokolle des Petersburger polytechnischen Vereins	*Prot. Petersb.*
Revue de chimie industrielle (Paris)	*Rev. ind.*
— internationale des falsifications	*Rev. fals.*
— chim. analyt. applic.	*Rev. anal.*
— universelle des Mines (Lüttich)	*Rev. univ.*
Rigasche Industriezeitung	*Riga Indzg.*
Schwäbische Bierbrauer (Der)	*Schwäb. Bier.*
School of Mines Quarterly	*School Min.*
Seifenfabrikant (Der) (Berlin)	*Seifenf.*
Société industrielle du Nord de la France	*Soc. France.*
Sprechsaal (Der)	*Sprechs.*
Stahl und Eisen (Düsseldorf)	*Stahleisen*
Stazioni sperimentali agrarie italiane (Rom)	*Staz. ital.*
Sucrerie indigène (La)	*Sucr. ind.*
— belge	*Sucr. belg.*
Sugar cane	*Sugar*
Technische Blätter (Prag)	*Techn. Bl.*
Technische Mittheilungen für Malerei	*Techn. Maler.*
Technologiste (Le)	*Technol.*
Technology Quarterly (Boston)	*Techn. Q.*
Tekniske Forening (Copenhagen)	*Tekn. For.*
Teknisk Tidskrift	*Tekn. Tids.*
Textile Colorist (Philadelphia)	*Text. Color.*
— Manufacturer	*Text. Man.*
— Recorder (The)	*Text. Rec.*
Thonindustriezeitung	*Thonzg.*
Transact. of the American Inst. of Mining Engineers	*Transact.*

Verhandlungen des Vereins zur Beförderung d. Gewerbfleisses	*Verh. Gewerbfl.*
Veröffentlichungen des Kaiserl. Gesundheitsamtes	*Ver. Gesundh.*
Vierteljahrsschrift (Deutsche) für öffentliche Gesundheitspflege	*V. öffent.*
Weinlaube (Die)	*Weinlaube*
Western Brewer (The) (Chicago)	*West. Br.*
Wochenschrift für Brauerei	*W. Brauer.*
— des Centralvereins für Rübenzucker-Industrie	*W. Zucker.*
— des niederösterreichischen Gewerbevereins	*W. Gew.*
Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure	*Z. Ingen.*
— des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des deutschen Reiches	*Z. Zucker.*
— des Oberschlesischen Berg- und Hüttenvereins	*Z. Oberschl.*
— für Biologie	*Z. Biol.*
— für angewandte Chemie	*Z. angew.*
— für Elektrochemie	*Z. Elektr.*
— für Hygiene	*Z. Hyg.*
— für analytische Chemie	*Z. anal.*
— für anorganische Chemie	*Z. anorg.*
— für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen	*Z. Bergh.*
— (allgemeine) für Bierbrauerei und Malzfabrikation	*Z. Bierbr.*
— für das gesammte Brauwesen	*Z. Brauw.*
— für Instrumentenkunde (Berlin)	*Z. Instr.*
— für landwirthschaftliche Gewerbe	*Z. landw.*
— für Nahrungsmitteluntersuchung und Hygiene	*Z. Nahrung.*
— für physikalischen und chemischen Unterricht	*Z. Unterr.*
— für physikalische Chemie	*Z. physik.*
— für physiologische Chemie	*Z. physiol.*
— für Spiritusindustrie	*Z. Spirit.*
— für Zuckerindustrie in Böhmen	*Z. Böhmen.*
— für praktische Geologie	*Z. Geol.*
— des Vereins akadem. geb. Zuckertechniker	*Z. akad.*
— für die gesammte Kälteindustrie	*Z. Kälte.*

Ein * bedeutet: mit Abbildung.

Abkürzungen der Maasse, Gewichte u. s. w.

Meter	*m*	Hektokilogr. (100 k)	*hk*
Centimeter	*cm*	Kilogramm	*k*
Millimeter	*mm*	Gramm	*g*
Cubikmeter	*cbm*	Milligramm	*mg*
Hektoliter	*hl*	Hektowärmeeinh. (100 w.)	*hw*
Liter	*l*	Wärmeeinheit	*w*
Cubikcentimeter	*cc*	Meterkilogramm	*mk*
Tonne (1000 k)	*t*	Pferdestärke	*Pf.*

I. Gruppe.

Chemische Technologie der Brennstoffe.

Holz, Torf, Kohle, Koks.

Torftrocknen. Nach H. Puchner (Landw. Vers. 45, 221) zeigt Torf beim Trocknen bei 100 bis 105° anfangs eine Gewichtsabnahme, dann eine vorübergehende Gewichtszunahme. Torfproben bei 105° getrocknet und über Schwefelsäure erkaltet, desgl. über Chlorcalcium erkaltet, im Vacuum über Schwefelsäure und über Phosphorsäureanhydrid getrocknet, ergaben folgende Feuchtigkeitsgehalte:

	Bei 105° getr.		Vacuum	
	über H_2SO_4	über $CaCl_2$	über H_2SO_4	über P_2O_5
Donaumoor 1 . . .	15,2	5,0	15,5	13,7
" 2 . . .	9,5	10,4	13.9	12,9
" 3 . . .	3,4	6,4	6,3	13,3
" 4 . . .	5,5	15,4	13.9	13.3
" 5 . . .	13,2	14,7	14,0	13,1
Schleissheimer . .	13,2	15,4	20,3	14,6
Haspelmoor . . .	19,1	21,8	21,9	21,8

Trocknen über Phosphorsäureanhydrid gibt die richtigen Zahlen [1]).

Torfschneide- und Aushebemaschine von O. Strenge (D. R. P. Nr. 79 798). Es wird von einem verstellbaren Gerüst eine endlose Kette getragen, an welcher abwechselnd die Schneidemesser und Aushebeeimer angeordnet sind; es tritt hierzu die Einrichtung, dass das erwähnte Gerüst von einem Führungsgestell gehalten wird, welches auf einer zur Fortschaffung des ausgehobenen Torfes dienenden Rinne ruht und auf dieser entlang bewegt werden kann.

Entfaserung von Torfmasse, die in gewöhnlicher Weise durch die Masse auflockernde Quetschwalzen geschickt ist, geschieht nach E. Stauber (D. R. P. Nr. 80 014) durch ein Rüttelsieb. — Walzwerk zum Entwässern von Torf von W. F. v. Nottbeck (D. R. P. Nr. 83 025).

---

1) Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, 1895) S. 108.

Braunkohlen in Rheinland. Nach R. Cremer (Glf. 1895, 268) treten die in dem niederrheinischen Tertiärbecken abgelagerten Braunkohlen am sog. Vorgebirge zwischen Erft und Rhein in besonderer Mächtigkeit auf. Nach den vorhandenen Aufschlüssen hat diese Ablagerung nach den Thalgehängen des Rheines und der Erft ein scheinbar entgegengesetztes Einfallen und erreicht, sich nach Nordosten einsenkend, bei Oberaussen (Grube Giersberg-Fortuna) die grösste Mächtigkeit. Die durchschnittliche Breite beträgt 4 bis 5 km bei einer Länge von etwa 26 km. Dieselbe bedeckt einen Flächenraum von etwa 120 qkm, für welchen sich, unter Annahme einer Mächtigkeit von durchschnittlich 30 m und, dass 1 cbm feste Kohle im Durchschnitt 1 t Braunkohle als Förderkohle schüttet, noch ein Kohlenvorrath von 3 600 000 000 t ergibt. Die jetzige Förderung des ganzen rheinischen Braunkohlenreviers beträgt etwa 20 000 000 hl = 9 190 172 t; es dürfte demnach das Braunkohlen-Revier noch für rund 400 Jahre Kohlen liefern. Die Lagerstätte, die aus nur einem Flötz besteht, ist einem vorzüglich brauchbaren Thon des Oligocäns aufgelagert und wird von Tertiär- und Diluvialsanden mit zahlreichen Geschieben von Buntsandstein, Quarzit, Grauwacke und Basalt bedeckt. Die Mächtigkeit des Flötzes wechselt von 15 bis 55 m, die des Deckgebirges von 3 bis 20 m. Das Einfallen nach Nordwesten beträgt etwa 6°. — Die rheinischen Braunkohlen gehören dem jüngeren Tertiär an und enthalten Unmassen von Ligniten, theils in regelmässigen Schichten, theils als aufrecht stehende Stämme. Die untere Partie des Kohlenlagers weist stückreiche, fast lignitfreie Kohle auf, in der Mittellage ist die Kohle sehr mit Ligniten vermengt und am Hangenden, etwa bis 4 m, ist dieselbe stark erdig und theilweise thonhaltig. In der Mittellage treten zahlreiche Durchsetzungen von Arsenikal- und Schwefelkies auf. Die Hauptgewinnung der Braunkohle findet in nordwestlicher Richtung zwischen Kierberg und Liblar an der Bahnlinie Köln-Trier statt.

Braunkohlenwälder bei Kalau. Die Braunkohlengruben Viktoria und Maria II zeigen einen aus hunderttausendjähriger Vergangenheit wiedererstandenen Wald der obermiocänen, richtiger pliocänen Abtheilung des Tertiärs. In beiden Tagebauten, auf einer grossen, wagrechten Fläche erheben sich in gewissen Abständen die Reste gewaltiger Bäume, die grössten im Stammumfang von 20 bis 30 Schritten, äusserst wohl erhalten, zum Theil noch mit der Rinde, in welcher und in dem darunter liegenden Holz man noch die Minirarbeit der bohrenden Kerfthiere erkennt. Das Holz sieht wie „neu" aus und hat etwa die Farbe der Cigarrenkisten. Potonié hat vorgeschlagen, die Gelände als „Cypressen-Sümpfe", im Sinne der Amerikaner als „Cypress Swamps", zu bezeichnen, und in der That deutet alles darauf, dass hier Sumpfboden, Swamp, in der dem Pleistocän voraufgehenden Periode gewesen ist. Taxodium wirft nicht blos die Nadeln, sondern auch die Zweige ab; aus diesen Abfällen sowie aus Unterholz und Kräutrich hat sich die eigentliche abbauwürdige Braunkohle gebildet. Es scheinen zwei, vielleicht drei Taxodien-Wälderschichten hier über einander zu liegen. Dieselben sind an Ort und Stelle gewachsen

und liefern den zweifellosen Beweis, dass die noch viel verbreitete Angabe, als seien die Braunkohlen bei uns angeschwemmt, mindestens in dieser Gegend der Niederlausitz falsch ist. Hier darf man also nicht mehr von Braunkohlen-Flötzen, sondern nur von Braunkohlen-Wäldern sprechen.

Braunkohlenablagerungen in der Gegend von Senftenberg bespricht O. Ebert (Z. Geol. 1895, 10); dieselben eignen sich vorzüglich zur Herstellung von Presskohlen, mit denen ein grosser Theil Berlins versorgt wird. Im Liegenden des Flötzes finden sich zahlreiche stehende Baumstämme, von etwa 3 m Durchmesser, wesentlich Sumpfcypressen (Taxodium) mit nur wenig Laubhölzern. Darnach sind diese Kohlenablagerungen am Orte selbst entstanden.

Braunkohle von Mehadia, Südungarn, hat folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	44,61 Proc.
Wasserstoff	3,57
Sauerstoff und Stickstoff	21,22
Wasser	18,63
Asche	11,97

Die Kohle neigt sehr zur Selbstentzündung schon in der Grube (Bergh. Zg. 1895, 288). — Leider fehlt die Angabe des Schwefelgehaltes. (Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe 1895, S. 502.)

Steinkohlen der Kreideformation in Nordamerika bespricht Klose (Z. Bergh. 1894, 151) als Reisebericht; leider sind keine brauchbaren Analysen mitgetheilt.

Kohlenstaubexplosionen in Bergwerken. Den zweiten Bericht der K. englischen Commission bringt Engel (Z. Bergh. 1894, 167) in Uebersetzung. Darnach sollen Staubansammlungen in Bergwerken nicht gestattet werden. — Explosionen beim preussischen Steinkohlenbergbau werden das. S. 356 beschrieben.

Kohlenuntersuchungen. F. Fischer (Z. angew. 1895, *21) macht weitere Angaben über die frühere Untersuchung (J. 1894, 5).

Kohlenuntersuchung. A. Grittner (Z. angew. 1895, 309) empfiehlt die Proben im Wasserstoffstrome zu trocknen.

Schmelzbarkeit der Steinkohlenasche hängt nach E. Prost (Mon. sc. 1895, 560) besonders vom Thonerdegehalt derselben ab; am schwersten schmilzt solche mit 32 bis 34 Proc. Thonerde und 46 bis 50 Proc. Kieselsäure. Eisenoxyd und Kalk befördern die Schmelzbarkeit.

Zur Verhütung der Selbstentzündung von Kohlenlagern wird nach J. H. C. Behnke und Chemische Fabrik vorm. Hell & Sthamer (D. R. P. Nr. 77281) unmittelbar durch Verbrennung erzeugte Kohlensäure nach Umständen zusammen mit Ammoniak oder dessen Carbonaten in die Kohlenlager eingeführt. Hierdurch soll die atmosphärische Luft und das Methangas ausgetrieben werden.

Anthracit kommt in Böhmen in abbauwürdiger Mächtigkeit nur an zwei Stellen vor: im Erzgebirge bei Brandau und in Südböhmen bei Budweis. Die letztere Ablagerung übertrifft jene am Rücken des Erzgebirges wesentlich an Ausdehnung und noch mehr an Bedeutung. F. Katzer (Oesterr. Bergh. 1894, 16) beschreibt dieselbe eingehend. Anthracit aus der Josephgrube hat folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	88,90 Proc.
Wasserstoff	2,91
Sauerstoff und Stickstoff	2,10
Schwefel	1,49
Wasser	1,80
Asche	2,80

Ungarische Kohlen untersuchte B. v. Bitto (Z. angew. 1895, 39). [Siehe Tabelle S. 9.]

Sicherheitslampen in Schlagwettergruben bespricht J. Treptow (Oesterr. Bergh. 1895, 93).

Presskohlen. In der Steinkohlenpresssteinfabrik der Zeche Hoffnungsthal, Revier Hattingen, ist als Bindemittel Harzpech angewendet worden. Dasselbe hat sich jedoch nicht bewährt, da die hergestellten Briketts, sobald sie ins Feuer kamen, weich wurden und auseinander fielen. Man ist daher zur Verwendung von Theerpech (brai) übergegangen (Z. Bergh. 1894, 235).

Zur Herstellung von Presskohlen will Th. W. Lee (D. R. P. Nr. 78 563) als Bindemittel stärkehaltigen Stoff und Kalk verwenden. Für gemahlenen Anthracit soll Weizen- oder Maismehl mit Kalk, Baryt, Strontian oder Magnesia genommen werden. Bei bituminöser Kohle soll statt Mehl Stärke verwendet werden. Auf 100 Th. Kohle sollen 2 Th. Mehl und 2 Th. Aetzkalk verwendet werden.

Zur Destillation von Holzkleie wird dieselbe nach F. J. Bergmann (D. R. P. Nr. 80 624) bei 120° bis 130° getrocknet, dann in entsprechende Formstücke gepresst, welche in Retorten verkohlt werden, um hochgradige Essigsäure zu erhalten.

Zum Verkohlen von Torf, Sägespänen u. dgl. empfehlen R. Liander und R. Haig (D. R. P. Nr. 78 312) einen runden Tellerofen mit Rührer.

Verkohlungsofen. W. Güttler (D. R. P. Nr. 81 584) beschreibt eine Aenderung des Pat. 42 470, so dass die Erwärmung des Verkohlungscylinders im Innern der Muffel ausschliesslich durch die Wärme des zur Verkohlung benutzten indifferenten Gases derart bewirkt wird, dass eine Erwärmung der Muffel von aussen überhaupt nicht stattfindet.

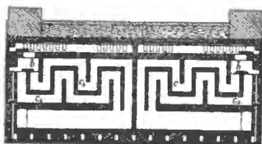
Verkohlungsofen. Die Chemische Fabrik Pluder (D. R. P. Nr. 79 184) hat den Ofen Pat. 67 099 (J. 1893, 14) etwas geändert.

Liegender Koksofen von F. J. Collin (D. R. P. Nr. 80 820). Um bei dem Koksofen nach Pat. 76 634 eine bessere Ausnutzung der Gase zu erzielen, werden statt zweier Züge C^2 deren vier angebracht

Bezeichnung des Kohlenwerkes, bez. des Fundortes.	Umgerechnet auf Trockensubstanz.								
	Feuchtigkeit	Asche	Kohlenstoff	Gesammt-Wasserstoff	Disponibler Wasserstoff	Gesammt-Schwefel	Verbrennlicher Schwefel	Phosphorsäure (P_2O_5)	Koks
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Salgó-Tarján, Josefs-Schacht .	7,69	11,51	68,11	4,77	3,07	2,20	1,99	0,041	64,04
Salgó-Tarján, Forgách-Schacht	15,58	12,05	67,93	4,71	3,00	1.70	1,69	0,015	63,80
Salgó-Tarján, Karl-Schacht .	8,61	3,79	74,72	5,36	3,47	1,30	1,15	0,041	59,60
Salgó-Tarján, Karl-Schacht .	9,59	3,90	70,55	4,29	1,80	1,51	1,29	0,027	49,33
Salgó-Tarján, Zichy-Schacht .	13,54	12,88	64,92	4,56	2,49	1,29	1,07	0,010	62,37
Salgó-Tarján, Franzens-Schacht	13,62	6,22	61,92	4,34	2,14	1,75	1,69	0,033	56,51
Salgó-Tarján, Ladislausstollen	12,98	10,64	65,76	4,83	2,67	1,65	1,43	0,036	60,04
Salgó-Tarján, Königsstollen .	10,98	7,69	71,81	4,69	2,87	1,44	1,29	0,078	60,21
Salgó-Tarján, Ludwigsstollen	14,37	6,89	67,69	4,58	2,19	1,91	1,65	0,074	61,17
Salgó-Tarján, Róna-Stollen .	16,86	6,68	66,20	4,42	1,81	2,06	1,78	0,034	59,94
Dorogh I	16,18	16,82	62,57	4,64	3,40	6,28	6,15	0,017	62,39
Dorogh II	16,22	19,01	59,38	4,08	2,56	6,51	5,43	0,0083	65,44
Dorogh III	14,48	16,12	61,01	4,54	3,20	6,64	—	—	62,14
Dorogh IV	14,85	17,26	60,80	5,64	4,46	6,78	—	—	61,20
Karancsalja	9,73	16,40	64,11	4,82	3,32	2,64	—	—	—
Baglyasalja I	10,69	19,95	57,72	4,18	2,34	3,14	—	—	64,85
Ajka	22,16	12,25	64,47	5,43	4,08	6,96	—	—	—
Szurdok	11,36	4,47	73,36	5,69	4,07	3,38	—	0,0101	55,85
Fenyö-Kosztolány	15,28	9,39	64,10	4,70	2,12	1,08	—	0,1062	61,57
Hagymásvölgy (Heveser Com.)	21,28	9,43	68,34	6,00	4,49	4,10	—	0,0241	58,38
Csehi-Szücs-Bekövcze (Heveser Com.)	19,62	6,84	69,25	5,57	3,62	2,66	—	0,0062	55,32
Kassa-Somod	14,44	25,22	54,13	4,28	2,85	6,91	4,85	—	64,28
Zalaer Comitat	32,46	21,29	56,20	4,36	3,30	9,57	—	—	51,74
Kis-Jenö (Biharer Com.), Braunk. .	39,09	11,95	68,97	3,90	3,08	8,63	8,48	0,0295	—
Kis-Jenö (Biharer Com.), Lignit .	35,54	11,88	59,83	5,56	3,41	5,60	5,46	0,0201	—
Tissovitz (b. Drenkova), Schwarzk.	1,35	23,90	69,28	3,27	2,97	1,17	1,07	—	—
Usztye (Arvaer Com.), erdig .	10,75	58,42	25,96	2,52	1,09	2,14	1,63	0,0190	—
Usztye (Arvaer Com.), reine Braunkohle	28,44	7,05	67,16	5,15	2,82	2,90	1,88	0,0083	53,32
Illyefalva, Lignit	23,12	10,37	60,66	5,54	2,77	2,12	1,27	0,0169	52,93
Kaczola I, Lignit	29,39	21,79	52,91	4,90	3,01	5,26	—	0,0354	53,47
Kaczola II, Lignit	32,01	15,31	58,14	4,42	2,44	6,17	—	Spuren	48,88
Oravicza	1,71	4,24	—	—	—	—	—	—	—
Királyd, unteres Flötz I . .	26,40	11,14	63,60	5,25	3,05	2,33	—	0,1127	60,32
Királyd, unteres Flötz II . .	30,00	8,11	65,21	5,02	2,62	2,38	1,51	Spuren	54,60
Királyd, oberes Flötz I . .	29,00	10,84	62,81	5,30	2,90	2,17	—	0,1140	56,36
Királyd, oberes Flötz II . .	31,68	12,98	61,91	4,82	2,54	3,17	1,91	0,0512	60,21
Barczika	25,38	11,05	62,03	4,31	1,83	4,32	2,64	Spuren	54,75
Aus der Gegend von Nagy-Rábé	11,49	9,82	65,32	5,35	3,68	6,08	—	0,0113	57,37
Bánvölgye	27,92	22,83	55,49	4,57	3,17	6,57	5,79	0,0221	62,76
Kazincz	27,76	8,29	65,01	5,55	3,61	5,63	5,23	0,0041	52,13
Faczamara, Schwarzk. (Drenkovaer Gegend)	0,71	14,19	72,99	3,72	3,14	4,42	4,42	Spuren	93,16
Graner Kohlenbecken . . .	10,53	13,36	—	—	—	—	—	—	—
Ljessek	20,38	10,13	62,67	5,18	2,78	2,75	—	Spuren	53,29
Kalnik	14,86	8,66	65,13	4,85	2,61	3,85	3,47	0,0446	60,52
Dobra	1,63	6,17	79,65	5,22	4,22	1,23	0,90	0,0416	71,22
Dolnja-Tuzla, Lignit . . .	24,73	8,33	67,17	5,39	3,12	1,42	0,90	0,0159	50,13
Bogdan-Bozidar-Barbara . .	21,58	12,31	59,58	5,50	3,40	6,24	5,73	0,0076	57,15

(Fig. 1), und zwar werden dieselben derart angeordnet, dass jeder eingeführte Gasstrom für sich ohne jede Theilung dieselben passirt. Hierdurch wird erzielt, dass die Seitenwände des Ofens an jeder kleinsten Stelle mit Gasen bespült werden. Ein weiterer Vortheil dieser Anordnung ist, dass die Ofenwände eine Stabilität erhalten, wie sie keine andere Ofenconstruction aufweisen kann. Gleichviel, ob der Ofen zur Darstellung von Koks allein oder auch zur Theer- und Ammoniakgewinnung dienen soll, wird die Einströmung der Gase mittels Schieber *b* nach Bedarf regulirt.

Fig. 1.



Koksofen. E. Peitz (D. R. P. Nr. 81 660) beschreibt einen Koksofen mit wagerechten Feuerzügen in den Pfeilerwänden, wie solche im Pat. 41 566 angeordnet sind, jedoch mit dem wesentlichen Unterschiede, dass die Durchgangsquerschnitte, welche die wagerechten Feuerkanäle mit einander verbinden, abwechselnd in der einen und in der entgegengesetzten Richtung zunehmen. (Z. angew. 1895, *454.)

Liegender Koksofen von C. Otto & Co. (D. R. P. Nr. 80 145). Um die Wärmeentwickelung für jeden einzelnen Ofen durch stetige, vollkommenere Verbrennung der Gase gleichmässig intensiv zu gestalten, wird das Gas abweichend von Pat. 50 982 auch auf der anderen Seite des Luftkanals *C* (Fig. 2 bis 4) in der Sohle des Ofens in einen zweiten Gaskanal a_1 eingeführt, welcher ebenfalls durch die Schlitze b_1 mit dem Luftkanal in Verbindung steht. Diese Verbesserung der Herstellung des zweiten Gasverbrennungskanals in der Sohle des Ofens wird in der einfachsten Weise dadurch erreicht, dass über diesem zweiten Gasverbrennungskanal genau dieselbe Seitenwand aufgeführt wird, wie über dem einen, indem zwei Einzelseitenwände *S* und S_1 zusammengestellt werden. Bei dieser Zusammen-

Fig. 2.

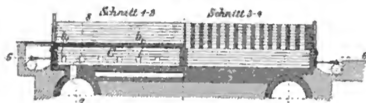


Fig. 3.

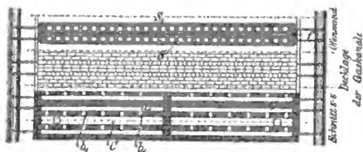
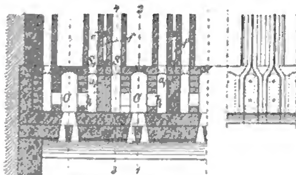


Fig. 4.



stellung wird ein Zwischenraum *f* gelassen, der nur Absteifungen *e* der beiden Wände erhält, welche nach innen stärker werden, und dadurch wird der grosse Vortheil gewonnen, die Einzelwand nicht mehr nach der Koksseite des Ofens verjüngen zu müssen, sondern in diesen Zwischenraum wird die gewünschte Conicität der neuen Wand bez. des Ofens gelegt.

Liegender Koksofen mit doppelten Wandkanälen von H. Sallen (D. R. P. Nr. 78 640; Z. angew. 1895).

Liegender Koksofen von J. Magirius (D. R. P. Nr. 78927) ist mit Gewinnung der Nebenproducte (Z. angew. 1895, *57).

Luftvertheilungseinrichtung für Bienenkorb-Koksöfen beschreibt A. D. Shrewsbury (D. R. P. Nr. 81 916).

Die Kokereianlage auf der Zeche von Carmaux besteht aus 84 Stück Coppéeöfen, eingetheilt in 8 Gruppen von je 8 Oefen und 2 Gruppen von je 10 Oefen. Die Füllung jedes Ofens beträgt ungefähr 5 t. Die Garungsdauer beläuft sich auf 48 Stunden. Die Füllung geschieht bei jedem Ofen durch 3 Füllöcher. Die Gase ziehen durch im oberen Theil des Ofens angebrachte Abzüge in Kanäle, die in den Zwischenwänden vorgesehen sind, und von da in einen unterhalb der Oefen angeordneten Hauptsammelkanal, welcher die Gase dem Kessel zuführt. Hier treten sie durch zwei Mündungen aus, umspülen die Rohre und entweichen schliesslich durch einen direct auf die Einmauerung des Kessels aufgesetzten Blechkamin. Durch passend angebrachte Schieber hat man es ganz in der Hand, die Gase entweder unmittelbar in den Kamin oder unter den Kessel zu bringen. Die Gesammtheizfläche des zur Anwendung gebrachten Bellevillekessels beträgt 92 qm. Es ist noch Vorsorge getroffen, bei dem Eintritt der Abgase in die Feuerkammer des Kessels Luft einströmen zu lassen, um, wenn nöthig, eine bessere und vollkommenere Verbrennung zu erzielen. — Die mittlere Ofentemperatur betrug 1223°. Die Dampfspannung schwankte zwischen 9 und 15 k. Der Dampf findet am Tage zum Betrieb einer Brikettfabrik und Nachts bei der Förderung der Zeche Anwendung. Die Kohle enthält ungefähr 25 Proc. flüchtige Bestandtheile. Die mittlere auf 1 qm Heizfläche und Stunde erzielte Wasserverdampfung betrug 14,6 k. Diese Zahl stieg bis auf 22,17 k. 14,6 k auf 1 qm Heizfläche und Stunde verdampftes Wasser entspricht einer täglichen Menge von $14,6 \times 92 \times 24 = 36\,232$ k Wasser. In derselben Zeit gelangen $4 \times 5000 = 20\,000$ k Kohle zur Entgasung. 1 k eingesetzte Kokskohle leistet also eine Verdampfung von 1,81 k Wasser. (Génie 1895, Hft. 20.)

Koksofengas-Dürrkessel bewähren sich nach Vetter (Stahleisen 1895, 397).

Ueber Verbreitung und Betriebsergebnisse der Solvay-Oefen werden von der Firma Solvay & Co. (Stahleisen 1895, 673) folgende Angaben gemacht:

Ort	Jahr der Erbauung	Anzahl der Oefen	Flüchtige Bestandtheile der Kohle in Proc.	Jährliche Gesammtproduction in Tonnen	Jährliche Production eines Ofens in Tonnen
Havre bei Mons	1885	100	15½—17	125 000	1250
Northwich (England) . .	1886	30	31	23 000	767
Phönix (Ruhrort) . . .	1891	48	21 —22	57 500	1198
Ghliss bei Mons	1892	52	15½—17	61 000	1173
Syracuse (Verein. Staaten)	1893	12	21 —23	15 500	1275
Couillet bei Charleroi . .	1893	75	16 —18	87 500	1167
Drocourt (Pas de Calais) .	1893	50	23 —28	72 000	1480
Flemalle bei Lüttich . .	1893	25	15½—17	31 000	1240
Bois de Luc bei Mons . .	1894	50	16 —17	68 000	1360
Brymbo in England . . .	1894	25	33 —35	29 000	1160
		492		593 500	1206

Ueber die Verbreitung der Otto-Hoffmann'schen Oefen gibt folgende Tabelle aus dem „American manufacturer" Auskunft. I. Oefen, welche von der Firma C. Otto & Co. wohl erbaut, aber nicht selbst betrieben werden.

1. In Westfalen.

Jahr der Erbauung	Anzahl der Oefen	Ort und Eigenthümer
1884	40	Gustav Schulz in Riemke
1890	20	„ „ „ „
1884	62	Franz Brunck in Dortmund
1895	60	Hinselmann & Co. in Wiemelhausen
1895	60	Zeche Concordia bei Oberhausen
1895	60	„ Consolidation bei Schalke
1895	60	Hörder Eisenwerk in Hörde
1895	120	Zeche Shamrock bei Herne
	482	
		2. In Oberschlesien.
1884	50	E. Friedländer & Co., Gleiwitz
1887	40	„ „ „
1889	80	„ „ Scalleyschacht bei Zabrze
1890	40	„ „ „ „ „
1890	80	„ „ Porembaschacht bei „
1890	40	„ „ „ „ „
1887	80	Julienhütte bei Bobrek
1888	40	„ „ „
1889	120	„ „ „
1890	80	Falvahütte bei Schwientochlowitz
	650	
		3. In Niederschlesien.
1884	30	Friedenshoffnungsgrube bei Waldenburg
1888	15	„ „ „
1891	10	„ „ „
1894	10	„ „ „
	65	

4. An der Saar.

Jahr der Erbauung	Anzahl der Oefen	Ort und Eigenthümer
1888	25	Gebr. Roechling in Altenwald
1893	27	" " " "
1894	42	" " " "
1890	30	Boeking & Co. in Saarbrücken
	124	

5. Oesterreich.

1885	90	Witkowitzer Eisenwerke in Witkowitz
1889	40	" " " Mährisch-Ostrau
1890	40	" " " "
1892	40	" " " "
	210	

6. Vereinigte Staaten.

1895	120	Cambria Iron Works, Johnstown, Pa.

Die Gesammtzahl der Oefen, die von der Firma C. Otto & Co. nicht selbst betrieben werden, beläuft sich hiernach auf 1651. — II. Oefen, welche von der Firma C. Otto & Co. erbaut und selbst betrieben werden.

Jahr der Erbauung	Anzahl der Oefen	Ort und Eigenthümer
1881	10	Zeche Holland (liegen still)
1883	20	" Pluto
1885	20	" "
1885	60	" Germania
1885	60	" Amalia
1886	60	" Friedrich der Grosse
1890	60	" Recklinghausen II
1890	60	" Julia
1894	60	" Constantin III
1894	60	" Gneisenau
1894	60	" Graf Schwerin
1894	60	" Eintracht Tiefbau
1895	60	" Constantin II

Ueber die in den Otto-Hoffmann'schen Oefen erzielte Ausbeute an Theer und Ammoniak gibt die derselben Quelle entstammende Tabelle Auskunft (siehe S. 14).

Erdöl, Paraffin.

Entstehung des Erdöls bespricht eingehend C. Engler (Chem. Ind. 1895, 1). Derselbe ist hinsichtlich des Umwandlungsprocesses der Fettreste in Erdöl der Ansicht, dass derselbe unter Wirkung von Druck und Wärme, vielleicht auch von Druck allein vor sich

Name der Anlage	Anzahl der Oefen	Procente Theer und Ammoniak	1885	1836	1887	1888	1889	1890	1891	1892	1893
Pluto	40	Theer	3,18	3,20	3,31	3,78	4,07	4,08	4,08	4,02	3,82
		Ammoniak	0,97	1,03	1,04	1,08	1,04	1,00	1,01	0,97	1,00
Germania . . .	60	Theer	2,79	2,92	2,99	2,79	2,79	3,02	3,29	3,11	3,44
		Ammoniak	0,71	0,94	1,04	1,09	1,06	1,08	1,16	1,14	1,16
Amalia	60	Theer	—	2,82	3,12	3,12	3,13	3,18	3,07	2,87	2,88
		Ammoniak	—	0,88	1,13	1,18	1,12	1,05	1,15	1,21	1,11
Friedrich d. Gr. .	60	Theer	—	2,84	2,83	2,56	2,95	2,90	2,93	2,90	3,01
		Ammoniak	—	0,98	1,16	1,14	1,11	1,12	1,12	1,13	1,13
Recklinghausen II	60	Theer	—	—	—	—	—	—	3,72	3,86	3,70
		Ammoniak	—	—	—	—	—	—	1,09	1,17	1,28
Julia	60	Theer	—	—	—	—	—	—	3,29	3,45	3,00
		Ammoniak	—	—	—	—	—	—	0,89	1,11	1,15
Im Durchschnitt .		Theer	2,98	2,94	3,06	3,06	3,25	3,29	3,39	3,38	3,31
		Ammoniak	0,84	0,96	1,09	1,12	1,08	1,06	1,07	1,12	1,14

gegangen sei, und er stimmt der Ansicht G. Krämer's bei, dass bei der Bildung der Erdöle verschiedener Fundstätten verschiedene Bedingungen obgewaltet haben. So mögen z. B. die Erdöle von Pennsylvanien und von Galizien bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temperatur entstanden sein, während bei der Bildung des Erdöls von Baku (sei es im primären Bildungsprocess oder erst in secundärer Einwirkung) wahrscheinlich höhere Temperatur obgewaltet hat. Allerdings mag auch bei diesem letzteren Erdöl die Temperatur durch hohen Druck bis zu einem gewissen Grade ergänzt worden seien, so dass wir Temperaturen von der Höhe, wie sie bei unseren unter gewöhnlichen Drucken durchgeführten Benzol-Ringschliessungen voraussetzen, nicht anzunehmen brauchen. Immerhin ist es nach dem Stand unserer jetzigen Kenntnisse von den Naphtenen das wahrscheinlichere, dass ihre Bildung nicht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gegangen ist. — Zum Schluss fasst er den ganzen Entstehungsprocess des Erdöls, ohne dabei die angegebene Reihenfolge der einzelnen Vorgänge in allen Theilen als feststehend betrachten zu wollen, folgendermaassen zusammen: Bildung von Massengräbern mariner Fauna (in seltenen Fällen auch von Süsswasserthieren), Vermischung und Ueberlagerung mit Sand und Schlamm (Kalk, Thon), weitere Bildung darüber abgelagerter Sedimentärgesteinsschichten, daneben, oder schon vorher, Fäulnisse der stickstoffhaltigen Thiersubstanz, Ausscheidung der freien Fettsäuren aus den zurückgebliebenen Fettresten, worauf nach stattgehabter Hebung der Ufer oder Becken, beziehungsweise auch Senkung derselben, unter der Wirkung von Druck allein oder unter Mitwirkung von Wärme, also je nach localen Verhältnissen unter verschiedenen Bedingungen, der Umwandlungsprocess in Erdöl vor sich ging.

Terpenartige Kohlenwasserstoffe in Erdöl wurden von R. Zaloziecki (Ber. deutsch. 1894, 2081) nachgewiesen.

Erdölvorkommen in Oelheim bespricht A. Freystedt[1]). Auch hier ist langjähriger „Theerkuhlen"-Betrieb den Oelerbohrungen vorausgegangen; letztere begannen i. J. 1862, wurden 1880 zahlreicher und entfesselten im folgenden Jahre mit Mohr's Bohrloch Nr. 3 das Petroleumfieber, dem als natürlicher Rückschlag die Missachtung Oelheims folgte. Wie gross die Zahl der zur Oelgewinnung daselbst abgeteuften Bohrlöcher im ganzen gewesen ist, lässt sich nicht mehr feststellen; sie mag wohl auf 250 bis 300 zu schätzen sein. Die meisten derselben waren aber nicht sehr tief und haben nur etwa 100 m erreicht, nur sehr wenige sind bis zu etwa 350 m niedergetrieben worden. — Oelheim hat einen plötzlichen Niedergang erfahren müssen, weniger wegen Erschöpfung der Oelvorräthe als wegen der das Oel immer massiger begleitenden lästigen Salzwasser, derentwegen die Oelgewinnung sogar schon ein Jahr lang (1883 bis 1884) verboten gewesen war; die vorgeschriebenen kostspieligen Vorkehrungen zur Abwehr von Flurschädigungen machen eben den Pumpenbetrieb bei vielen Bohrlöchern unlohnend (ein Bohrloch mit 10 Proc. Oel und 90 Proc. Wasser gehört noch zu den besseren), so dass im Sommer 1893 nur noch an sehr wenigen Stellen Oelentnahme stattfand. — Oelheimer Erdöl ist dickflüssig, schmutzig dunkelgrün, röthlichbraun durchsichtig und zeigt 0,901 bis 0,908 Dichte (dasjenige aus Arnemann's Bohrloch 0,849, während amerikanisches Leuchtöl 0,796 Dichte hat). Ein von Engler untersuchtes Erdöl von dort, das 0,899 Dichte besass, ergab etwa 32 Proc. Brennöl und 68 Proc. Rückstände; deshalb eignet sich das Oelheimer Product hauptsächlich zu Schmierölen. — Die Erdölproduction Oelheims bis 1892 wird auf 286 200 hl geschätzt und betrug im

Jahre 1882	3 457 hl
„ 1883	11 520 „
„ 1884	15 600 „
„ 1885	16 950 „
„ 1886	11 380 „
„ 1887	11 200 „
„ 1888	11 200 „
„ 1889	10 260 „
„ 1890	9 930 „
„ 1891	7 540 „
„ 1892	4 090 „

Die Oelproduction der einzelnen Bohrlöcher ist von verschiedener Dauer und Ertragsmenge gewesen; eines von mittelmässiger Qualität hat in seinen 40 Betriebsmonaten 2021 hl geliefert, ein als gut bezeichnetes 6308 hl in 44 Monaten, ein anderes solches nur 2264 hl in 56 Monaten; von den durch die oben angegebene Betriebsunterbrechung geschädigten „guten" Bohrlöchern lieferte eins 6840 hl in 24 Monaten, ein anderes 3079 in 11 Monaten (und zwar im März 1884 allein 927,5 hl); zu den „besten" gerechnet wurde eins, das im November 1885 allein 759,5 hl

1) Beiträge zur Geologie und Paläontologie des Herzogthums Braunschweig (Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn).

und in seinen 54 Betriebsmonaten 12652 hl ergab; von den „längstproducirenden“ lieferte das eine 5166 hl in 72 Betriebsmonaten, das andere aber 12748 hl in 111 Monaten.

Erdöl im Unter-Elsass bespricht L. van Werveke (Z. Geol. 1895, 97); gewonnen wurden

1889	6532 t Rohöl
1890	12977 „
1891	12847 „
1892	12942 „
1893	12609 „
1894	15632 „

Erdöl im Elsass. Nach Jasper (Glf. 1895, 216) wird seit 1888 das Erdöl ausschliesslich durch Bohrungen gefunden. Neben verschiedenen kleineren Quellen war die am 6. April 1882 nördlich vom Gute Pechelbronn erbohrte Springölquelle Nr. 146 diejenige, welche mit einem täglichen Ergebniss von mehr als 10000 k (10 t) Rohöl den ersten Anstoss dazu gab, an Stelle des bergmännischen Abbaues das Oel durch Bohrungen aufzusuchen. Quellen von 10 t und mehr Rohöl in 24 Stunden wurden in den folgenden Jahren noch öfter erbohrt und zwar u. a. i. J. 1884 Nr. 186; 1886 Nr. 213, 216 und 228; 1887 Nr. 246; 1890 Nr. 334 und 346 u. s. f. Abgesehen von diesen bedeutenden Oelquellen ist im Pechelbronner Felde und auch in den benachbarten Revieren der Gewerkschaft Rudolf-Biblisheim-Walburg in Biblisheim, Oberstritten und Ohlungen und im Felde Gute Hoffnung bei Wörth eine nicht unbedeutende Anzahl von Bohrungen fündig geworden, welche theils freifliessende Oelquellen ergaben, theils das Erdöl durch Pumpenbetrieb liefern. Oelquellen von 20 bis 50 Fass in 24 Stunden sind häufig erbohrt; solche, die nur wenige Fass im Tage liefern, werden erweitert und zu Pumpenbetrieb hergerichtet. In den meisten Fällen steigt alsdann die Ergiebigkeit. Bezüglich der Dauer ist festzustellen, dass mehrfach Quellen nach kurzer Zeit plötzlich oder allmählich versiegt sind, ohne dass selbst durch Aufbohren und Pumpen dieselben wieder zum Ausfluss zu bringen waren. Fälle dieser Art sind aber immerhin vereinzelt. Im allgemeinen ergeben schwache Quellen durch Aufbohren und nachheriges Pumpen dauernd gleichmässige Resultate, welche meist besser sind, als die ersten Anzeichen erwarten lassen. Andere Quellen laufen monatelang und wieder andere jahrelang, ehe sie versiegt sind. Solche Quellen dieser Art haben dann nach Aufbohren in grösseren Weiten (Anfangsdurchmesser 20 bis 30 cm bei etwa 300 m Teufe) jahrelang annähernd gleiche Mengen an Oel, wie vordem freifliessend als Quelle, nachher durch maschinellen Pumpenbetrieb, ergeben. Eine grössere Anzahl derartiger Bohrungen steht noch heute in Betrieb. Beispielsweise liefert die Springquelle Nr. 146 in Pechelbronn, welche etwa 6 Jahre frei gelaufen und dann allmählich versiegt ist, nachdem sie in Entfernung von 1 m von neuem angebohrt und mit Pumpeneinrichtung versehen ist, seit 1882 bis jetzt regelmässig etwa 10 t Rohöl in 24 Stunden. Sehr nachhaltig ist auch

ebenda die Quelle Nr. 186, welche im Jahre 1884 aufgeschlossen wurde und in den ersten 8 Jahren täglich 8 t Rohöl lieferte, seitdem aber auf 7 t des Tags heruntergegangen ist. Die elsässische Oelindustrie lieferte nachstehende Erdölproduction in den letzten 20 Jahren:

1874 . . .	853 t	1885 . . .	3086 t
1875 . . .	742	1886 . . .	7689
1876 . . .	547	1887 . . .	7892
1877 . . .	865	1888 . . .	9149
1878 . . .	845	1889 . . .	6532
1879 . . .	1848	1890 . . .	12977
1880 . . .	1053	1891 . . .	12817
1881 . . .	1237	1892 . . .	12942
1882 . . .	2168	1893 . . .	12608
1883 . . .	1198	1894 . . .	15632
1884 . . .	2775		

An der letztjährigen Production sind betheiligt:

die Pechelbronner Oelbergwerke mit	12265 t
die Gewerkschaft Rudolf-Walburg mit . . .	3168
der Fabrikant J. O. Seib-Ruprechtsau mit . .	199

Es unterliegt keinem Zweifel, dass diese Production mit zunehmender Anzahl abgeteufter Bohrlöcher wesentlich zu steigern ist. Sollte selbst die heutige Anschauung, dass in den mesozoischen Schichten, d. h. westlich der von Weissenburg am Ostrande der Vogesen über Merzweiler (10 km westlich von Hagenau) und Molsheim (20 km westlich von Strassburg) nach Süden verlaufenden Hauptverwerfungsspalte wesentliche Mengen von Erdöl nicht zu erwarten seien und dass das hiesige Erdöl sich innerhalb der Tertiärformation gebildet und sowohl auf primärer wie auf secundärer Lagerstätte innerhalb desselben Tertiärs abgelagert habe, thatsächlich richtig sein, so bietet sich immerhin noch sowohl im Unter- wie ebenfalls im Oberelsass eine so weit ausgedehnte Ablagerung von Tertiär-Gebilden analoger Beschaffenheit wie diejenige Pechelbronns, dass mit nicht zu verkennender Aussicht auf Fündigkeit Bohrungen nach Erdöl in grösstem Umfange unternommen werden können. Dabei ist das Gebirge, in welchem die Bitumenlagerstätten nach bisherigen Aufschlüssen liegen, in seiner Mächtigkeit bis heute nicht ergründet. Mindestens hat aber diese Mächtigkeit nach dem Ergebniss der bei Kutzenhausen im Felde Pechelbronn, im Hagenauer Walde innerhalb des Feldes Constant, und bei Wörth a. d. Sauer im Felde Gute Hoffnung Wörth bis zu 600, 500 und 300 m Tiefe abgesunkenen Bohrlöcher eine Höhe von 700 m. Dennoch sind fast alle im Elsass bisher abgeteuften Bohrungen annähernd bei höchstens 300 m Tiefe stehen geblieben, während doch die Gleichartigkeit, welche die ganze Tertiärformation bis zu einer solch grossen Tiefe aufweist, zu dem Schlusse führen muss, dass auch in noch tieferen Schichten Oellagerstätten eingeschaltet sein können. Diese Annahme gewinnt noch mehr Wahrscheinlichkeit, wenn man berücksichtigt, dass eine grosse Anzahl von Versuchsbohrungen der letzten Zeit noch im Liegenden des Tertiärs und zwar in den mesozoischen Schichten auf flüssiges und mit Gasen

gemengtes Oel — auch westlich der Hauptverwerfungsspalte — fündig geworden sind. — Das elsässische Erdöl ist je nach dem Gewinnungsorte dünn- oder dickflüssig und meist von brauner bis schwarzer Farbe; seine Dichte beträgt bei 0° = 0,82 bis 0,95; es siedet bei 135 bis 150°. Seine Zusammensetzung, als Kohlenwasserstoff dem Typus C_2H_{2n} entsprechend, schwankt je nach dem Fundort zwischen 80 bis 85 Kohlenstoff, 10 bis 12 Wasserstoff, 0,5 bis 4 Sauerstoff und 0,134 bis 0,138 Schwefel; auch enthält es nicht unwesentliche Mengen von Paraffin, welches durch Abkühlen ausgeschieden wird. Im grossen Durchschnitt werden bei dem hiesigen Destillationsprocess aus dem rohen Erdöl etwa:

2 bis 3	Proc.	Benzin und Ligroin oder Petroleum-Naphta,
30 „ 35		Leuchtöl (Petroleum, Kerosen),
40 „ 45		Rückstände (Schmieröl, Lubricating Oil, Theer, Gasöl, Paraffinöl, Vaseline),
10 „ 15		Koks

dargestellt. — Das Rohöl von den Bohrungen wird den Raffinerieen in Pechelbronn und Sulz u. Wald durch in die Erde eingebettete Rohrleitungen auf 5 und 7 km Länge zugepumpt. Von den übrigen Gebieten führt man es durch ebensolche Rohrleitungen zu den Bahnstationen und verfrachtet es von Walburg, Biblisheim, Dürrenbach und Schweighausen nach den Raffinerieen in Godramstein (bei Neustadt in der Pfalz), in Lauterburg am Rhein und nach sonstigen Stationen mit Bassinwagen. — Hindernd tritt in neuerer Zeit wie überall so auch hier die mächtige Concurrenz der amerikanischen und russischen Gesellschaften entgegen. Nothgedrungen muss die hiesige Industrie die Preise ihrer Producte nach denjenigen des Weltmarktes gestalten. Zur Zeit beträgt die elsässische Oelproduction mit rund 15 000 t Rohöl, woraus etwa 5000 t Leuchtöl gewonnen werden, nur 1,3 Proc. der in Deutschland eingeführten Erdölmengen. Eine wesentliche Steigerung der Production ist aber mit ziemlich sicherer Aussicht auf Erfolg zu erzielen.

Erdöl in Galizien. Bei Boryslaw ist ein Bohrloch erschlossen, welches einen fontaineartigen Ausbruch ergab. Dieser war so gewaltig, dass er die Nachbargründe, die Bäche überschwemmte und den in einer Entfernung von über 2 km liegenden Fluss Stryj bis zur Stadt Stryj, eine Länge von fast 30 km, mit einer starken Oelschicht überzog. Der Strahl ging klafterhoch und die entwickelten Gase waren so stark, dass aus Bedenken vor Explosionsgefahr die Feuerherde der umliegenden Gebäude und Wohnhäuser von der Behörde für 2 Tage gesperrt werden mussten. Man schätzte die Oelmenge, die innerhalb 24 Stunden aus dem Bohrloch drang, auf etwa 150 Cisternen à 10 t. Dieses Bohrloch ist das erste in Galizien, welches eine derart bedeutende Oelmenge ergab. Nach der Ausstossung der obersten Schichten wird die Production wohl nachlassen, man rechnet aber immerhin auf ein tägliches Ergebniss von 5 bis 600 Fass, während die bisherigen Bohrungen höchstens nur Förderungen von 80 bis 100 Fass ergaben. Da die Eigenthümer für derartige Oelmengen keine genügenden Behälter hatten, musste das Bohrloch vorläufig gesperrt werden. — Auch auf dem Terrain der Gesellschaft Wisniewski ist ein sehr ergiebiger Schacht mit fontaineartigen Ausbrüchen erschlossen worden.

Erdöl im Kaukasus. Die in Wladikawkas erscheinenden „Terskija Wjedom“ (Nachrichten des Terek-Gebietes) bringen folgende Mittheilungen: Die grossartige Fontaine, die von der Firma Achwerdow & Cp. auf dem Grund der

Kosaken von Grósnoje erbohrt worden ist, fährt mit gleicher Kraft zu springen fort und liefert nach den Angaben der Verwaltung nahezu eine Million Pud (16 000 t) Naphta täglich. Alle zur Bewältigung des Strahles ergriffenen Maassregeln haben bisher zum gewünschten Ergebniss nicht geführt. Die zerstäubte Naphta fliesst theils in ein angelegtes Becken, theils strömt sie nutzlos hinab nach dem Bach Nestjanka. Alle Strassen sind von Naphta überströmt, die Luft mit Naphtadämpfen so sehr geschwängert, dass das Athmen erschwert wird. Die geringste Unvorsichtigkeit könnte eine Feuersbrunst hervorrufen. Gleich in den ersten Tagen des Auftretens des Springbrunnens begann das zum Auffangen der Naphta angelegte Becken sich so rasch zu füllen, dass die Arbeiter kaum Zeit hatten, den Damm entsprechend aufzuschütten. Bereits am 18. Sept. hatte sich die Naphta im Becken in solcher Menge angesammelt, dass der Damm durchbrochen wurde. Durch die Bresche von 3 m Breite und 1 m Höhe stürzte die Naphta auf die Ländereien der Stanitza (Kosakendorf) in der Richtung des Nestjankabaches.

Erdöl in Peru bespricht Polakowsky (Chem. Ind. 1895, 188). Das ganze Oelgebiet des nordwestlichen Peru theilt Moreno in drei Zonen. 1) Die nördliche, welche das Litoral der Provinz Tumbes von der Quebrada de Mancora bis zum Rio Tumbes (150 km) umfasst. Die ölhaltigen Gesteine bilden hier eine compacte Masse, einen Strich von 100 km Länge und 35 km Breite. Sehr vortheilhaft ist, dass auf dieser kurzen Strecke mindestens 6 Landungsstellen vorhanden sind. Ueber 72 Quebradas durchziehen das Gebirgsland und in diesen. meist trockenen Thälern und Schluchten wird auf Petroleum gebohrt. Es sind dies die 16 000 qkm des Ingenieurs Larkin. Die Oelschicht erstreckt sich an einigen Stellen 100 km weit nach dem Inneren und liegen die reichsten Quellen nach Moreno's Ansicht fern von der Küste in den höheren Hügelzügen. 2) Die centrale Zone reicht von der Quebrada Mancora über Punta Toca bis Punta Lobos. 3) Die südliche Zone liegt 400 bis 16 000 m von der Küste zwischen 80° 58' und 81° 11' westl. v. Gr. und 5° 48' bis 6° 10' südl. Br. Diese Zone wird von einem etwa 400 m hohen Gebirgszuge durchschnitten, der an der Punta Pisura in der Bai von Sechura beginnt. In regenreichen Jahren bilden sich Weideflächen auf diesen Bergen. Mehrere gute Häfen sind vorhanden. — Die Erträge der Brunnen sind so verschieden wie ihre Dauer. In Zorritos läuft einer seit 17 Jahren und in den Etablissements von Talara und Zorritos schwankt der Ertrag der Brunnen im Tage zwischen 100 Galonnen und 800 Fass (zu 160 *l*). Das zu durchbohrende Erdreich besteht in Tumbes wie in Negritos auf der Oberfläche aus Sand und undurchlässigen Thonen und darauf folgen bis zu 250 m Tiefe: Schichten von Sand, Conglomerate und Schiefer. — Das Petroleum-Etablissement von Zorritos in Tumbes führte aus von 1885 bis 1891 einschl.: 10,8 Mill. *l* Rohpetroleum, 5,4 Mill. *l* Kerosen, 2,4 Mill. *l* dunkles und 0,23 Mill. *l* helles Schmieröl, 89 358 *l* Benzin und 54 824 *l* „mineralisches Terpentinöl". Der officielle Werth dieser Producte, der den Zöllen entspricht, welche vom Auslande eingeführtes Kerosen u. dgl. zahlen muss, beträgt 587 655 sol. Die heimische Industrie wird also durch diese Zölle stark geschützt. Das Kerosen wird im Detail für über das Doppelte des officiellen Werthes verkauft. — Die London Pacific Petroleum-Compagnie Limited in Talara-Paita exportirte in den 35 Monaten vom November 1889 bis Mitte September 1892: 2,0 Mill. *l* Rohpetroleum, 5,7 Mill. *l* Kerosen, 0,27 Mill. *l* Schmieröle, 11,8 Mill. *l* Rückstände. Der „officielle Werth" dieser Producte betrug 971 250 sol.

Erdöl von Geran im Gouvernement Elisabethpol bespricht A. Bulhakow (Trudy russk. 9, 1), — Charitschkow (das. S. 15) das von Derbent, 5 km vom Kaspisee.

Die Erdölproduction Ober-Birmas (Ostindien) betrug nach E. Davidson (Bergh. Zg. 1895, 14):

1886	34 180 Fass	1890	105 384 Fass
1887	54 412	1891	137 878
1888	62 721	1892	201 188
1889	69 408		

Erdöl in Ohio und Indiana. In 19 Grafschaften des Staates Ohio sind 17 401 Bohrlöcher niedergebracht, von denen nur 2730 unergiebig sind; die reichsten liegen in der Grafschaft Wood; es soll der dortige Oelvorrath an 8 000 000 Fass im Werthe von 4 400 000 Dollar betragen und in den letzten 4 Jahren betrug die Gesammtproduction dieser Grafschaft 71 820 000 Fässer (Limaöl). Im Staate Indiana befinden sich die bedeutendsten Oelgebiete in den Grafschaften Wells, Blackford, Yay, Adams, Grantruss und Huntington.

Petrolsäuren. Fuchs und Schiff (Chemzg. 1895, Sonderabdr.) untersuchten die aus den alkalischen Rückständen einer österreichischen Erdölraffinerie gewonnenen Naphtencarbonsäuren. Das hellgelbe Oel enthielt 66,78 Proc. Nononaphtencarbonsäure und 33,22 Proc. Octonaphtencarbonsäure. Da für eine technische Verwendung die Trennung der beiden Säuren kaum erforderlich wäre, wurde die Esterificirung mit dem von Kohlenwasserstoffen befreiten Säuregemisch vorgenommen. Folgendes Verfahren ergibt eine Ausbeute von 92 Proc. der Theorie: 500 g Säure wurden mit 800 g reinem absoluten Aethylalkohol versetzt und in die Mischung unter Umrühren 500 g concentr. Schwefelsäure zugetropft; nach dem Erkalten wurde die oben schwimmende, bräunlich gefärbte Schicht im Scheidetrichter getrennt, mit verdünnter Sodalösung gewaschen, mit Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt. Der zurückbleibende Ester besitzt einen sehr angenehmen Geruch, welcher deutlich an das Aroma der Fruchtbonbons erinnert, in der Verdünnung aber stark nach Schnupftabak riecht.

Californisches Erdöl enthält nach S. F. Peckham (Am. Science 48, 250) bis 1,1 Proc. Stickstoff, wesentlich in Form von Pyridinen und Chinolin.

Reinigung von Petroleum geschieht nach G. Löwenberg und A. Mager (D. R. P. Nr. 80 908) dadurch, dass bei der Destillation die Condensate durch Sulfate allein oder in Mischung mit Chloriden geleitet werden. Verwendet werden die Chloride und Sulfate des Kaliums, Natriums, Ammoniums, Magnesiums, Baryums, Strontiums, Calciums, Aluminiums, Chroms, Eisens u. s. w. Diese Chloride und Sulfate werden in folgender Weise zur Einwirkung auf die sich aus dem Petroleum entwickelnden Gase gebracht: Das Petroleum wird aus einer metallenen Retorte destillirt. Die Condensationsproducte werden dann durch ein etwa 1 m langes Rohr geleitet, welches etwas geneigt ist und die betreffenden Sulfate oder Chloride enthält. Die Condensationsproducte streichen über die Sulfate hin. Die Einwirkung macht sich bald bemerkbar; die Stoffe nehmen allmählich eine gelbliche bis bräunliche Färbung an. Nach beendeter Destillation stellen diese Sulfate eine bräunlich graue Masse von unangenehmem Geruche dar, aus welcher durch Auslaugen und Umkrystallisiren die Sulfate wieder in reinem Zustande gewonnen werden können. Auch hier werden für sich gesondert aufgefangen: erstens die Destillate bis 150°, dann das eigentliche Brennpetroleum und endlich die schweren Oele.

Festmachen von Erdöl u. dgl. Kohlenwasserstoffen. H. Busse (D. R. P. Nr. 83 632) will gefunden haben, dass die Ueberführung von Kohlenwasserstoffen in haltbar steife Massen von grosser Beständigkeit gelingt, wenn man dieselben bei Siedetemperatur der gleichzeitigen Einwirkung von Saponin und Wasserstoffsuperoxyd bez. dem Superoxyde eines Alkalis oder einer alkalischen Erde oder Ozon unterwirft. Man erhält durch diese Verfahrungsweise verhältnissmässig steife Massen, welche nicht nur ungemein beständig sein, sondern auch noch den Vortheil bieten sollen, dass sie sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen lassen. — Man löst 2 bis 5 k Saponin in 10 bis 20 k 1 bis 2 volumproc. Wasserstoffsuperoxyd und verrührt mit dieser Lösung 100 k des nahe zum Siedepunkte erhitzten Kohlenwasserstoffs so lange, bis der gewünschte Grad der Steifheit erreicht ist. Oder man löst 2 bis 5 k Saponin in 10 bis 20 k Wasser, durch welches Ozon in genügender Menge geleitet wurde; mit dieser ozonisirten Lösung wird dann der zum Sieden erhitzte Kohlenwasserstoff in Mengen von etwa 100 k wie oben verrührt. (?)

Reinigung und Entschweflung von Mineralölen. F. Heusler (D. R. P. Nr. 83494) hat gefunden, dass die Schwefelverbindungen des Braunkohlentheers der Thiophenreihe angehören. Um eine Entschweflung der Braunkohlentheeröle zu ermöglichen, war daher ein Studium des Thiophens geboten, welches zu dem Resultat geführt hat, dass dieser Körper unter dem Einfluss des Aluminiumchlorids unter theilweiser Abspaltung des Schwefels in ein schwefelhaltiges Harz verwandelt wird. Da sich nun weiterhin herausgestellt hat, dass die ungesättigten Stoffe, welche in den Braunkohlentheerölen enthalten sind, bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid quantitativ unter Bildung hochsiedender schmierölartiger Verbindungen in Reaction treten, und da analoge Resultate bei der entsprechenden Behandlung von Schiefertheerölen und Erdölen erhalten werden, so gibt die Behandlung der neutralen Destillate des Erdöls, Braunkohlentheers und Schiefertheers mit Aluminiumchlorid ein Mittel in die Hand, um Leuchtöle herzustellen, welche frei sind sowohl von ungesättigten Stoffen, als auch von Schwefelverbindungen. Als Nebenproducte werden bei dem Verfahren künstliche paraffinfreie Schmieröle erhalten, deren Menge dem Gehalt des angewendeten Mineralöls an ungesättigten Substanzen entspricht. — Die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf die Mineralöle findet in der Art statt, dass zuerst die ungesättigten Stoffe und die geschwefelten Körper in Reaction treten. Erst wenn nunmehr noch überschüssiges Aluminiumchlorid vorhanden ist, erfolgen die bereits bekannten Reactionen, insbesondere die von Friedel und Crafts (engl. Pat. Nr. 4769 vom 15. Dec. 1877) beobachtete Abspaltung gasförmiger Kohlenwasserstoffe aus den Paraffinölen. Das Wesentliche für das vorliegende Verfahren beruht also darin, dass die Einwirkung des Aluminiumchlorids eine fractionirte ist und dass mit der Zufügung von weiterem Aluminiumchlorid aufgehört wird, sobald die in Reaction gebrachte Menge dieses Körpers zur Vollendung des Entschweflungsprocesses eben hinreichend ist. Die Menge des in Reaction zu

bringenden Aluminiumchlorids ist um so grösser, je reicher das zu reinigende Mineralöl an ungesättigten Stoffen und Schwefelverbindungen ist. Sie wechselt von etwa 0,5 bis 5 Proc. Die Ausführung des Processes ist in den Einzelheiten verschieden bei den verschiedenen Erdöl- bez. Theerdestillaten. — Ohioerdöl wird z. B. so fractionirt, dass die Leuchtölfraction möglichst wenig unter 150° siedende Antheile enthält. 100 Th. des erhaltenen rohen Leuchtöls werden in einem mit Rückflusskühler und Rührwerk versehenen Apparat zum Sieden erhitzt und allmählich 0,8 Th. Aluminiumchlorid eingetragen. Es entweicht wenig Salzsäure und viel Schwefelwasserstoff. Nach Beendigung der Gasentwickelung lässt man erkalten, hebt sodann das Oel von dem gebildeten aluminiumhaltigen Harz ab, wässert das Oel mit Wasser, dann mit Natronlauge und destillirt es unter Zusatz von etwas Kalk. — Die Fractionen des Braunkohlen- bez. Schiefertheers werden in der beschriebenen Weise mit 3 bis 5 Proc. Aluminiumchlorid behandelt. Die nach dem Erkalten abgeheberten Oele werden mit Wasser gewaschen, sodann entweder mit Wasserdampf oder durch fractionirte Destillation über Kalk eine Trennung der unveränderten gesättigten Kohlenwasserstoffe von den im Rückstand verbleibenden Schmierölen bewirkt. Die letzteren werden entweder direct oder nach vorhergehender Destillation im Vacuum verwendet.

Zur Erhöhung der Leuchtkraft des Erdöles empfiehlt C. Wenigmann (D. R. P. Nr. 82 568) Salze, Campher u. dgl. in petroleumdichte Patronen einzulegen. Die Füllstoffe werden scharf getrocknet, dann sofort in Patronen oder Hülsen von beliebiger Form und Material eingefüllt, welche durch Druck oder sonstwie petroleumdicht verschlossen werden. Erst bei Verwendung, d. h. beim Einwerfen in das Petroleum, werden diese Patronen in passender Weise durchlocht oder die vorher schon durchlochten Stellen werden mit löslichen Stoffen verschlossen. (?)

Raffination des kaukasischen Erdöles. Die Mineralölraffinerie zu Oravicza, Südungarn, verarbeitet seit 1886 nur kaukasisches Erdöl (Bergh. Zg. 1895, 287). Im ersten der beiden Hauptgebäude, aus einer grossen Mittelhalle und zwei parallel angeordneten Seitenhallen bestehend, stehen 18 Destillationskessel in Gruppen von 4 und 6 mit je einem Fassungsraum von 2 t sammt ihren Condensationsvorrichtungen. Die Feuerungen befinden sich im Mittelraume, die Kühler in den Seitenräumen, welche vom Mittelraume durch Scheidemauern getrennt sind. Die Destillationsproducte werden durch besondere Leitungen von den Condensationen nach einem Seitenraume des zweiten Hauptgebäudes übergeführt. In diesem sind die Abtheilungen für Oelreinigung, Filtration der schweren Mineralöle, sowie für die Fabrikation von Schmieröl und Wagenfett. In 2 Seitenräumen desselben sind eine 16pf. Dampfmaschine, 2 Luftcompressoren und 4 Pumpen aufgestellt. Ein Nebenlocal dient als Raum für Destillate, welche erst durch die Raffination in fertige Producte umgewandelt werden; es enthält 15 Behälter von je 3,3 t Inhalt. In der Raffinationsabtheilung des zweiten Hauptgebäudes stehen 4 Mischapparate von 4,5 t und 20 kleinere von 1,5 bis 2 t Inhalt; die-

selben dienen zur Behandlung der Oele mit Schwefelsäure, Lauge und Wasser oder zur Raffination. Ausserdem befinden sich hier noch verschiedene Behälter und Pumpen. Die Abtheilungen für Filtration der schweren Mineralöle und für Erzeugung von verschiedenen Schmierölen enthalten 4 Filter von 14 verschiedenen eisernen Behältern. Die im Raffinationsgebäude befindlichen 11 Pumpen stehen mit einem weitverzweigten Leitungsnetze in Verbindung und bewirken die Bewegung der Roh-, Halb- und Fertigproducte. — Durch die Destillation des Rohöls werden die Rohölkohlenwasserstoffe nach ihrem specifischen Gewichte getrennt in:

Petroleum von	0,820 bis 0,825	spec. Gew.,
Leuchtöl von	0,885	" "
und Mineralschmiere von	0,900 " 0,906	" "

Die Raffination der Destillate besteht in einer Behandlung der Oele mit Schwefelsäure von 66° B., Sodalösung und Waschung mit Wasser. Die Fabrik verarbeitet jährlich 3500 bis 4000 t Rohöl und erzeugt daraus:

2800 bis 3200 t Petroleum von 0,825 spec. Gew.,
500 bis 600 t schwere Mineralöle von 0,885 bis 0,906 spec. Gew.

An Nebenproducten, durch die theilweise Verwerthung der schweren Mineralöle und Raffinationsabfälle erfolgt, erzeugt man jährlich:

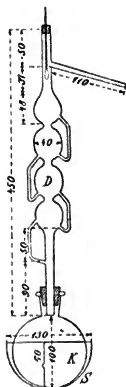
120 t Maschinenöl,
100 t verschiedene Starrschmieren und
60 t verschiedene andere Producte.

Dazu werden verbraucht etwa 1000 t Steinkohlen, 130 t Schwefelsäure von 66° B., 8 t calcinirte Soda und 8 t Aetzkalk.

Einfluss der Temperatur und des Lichtes auf die Reinigung von Erdöl. Nach R. Zaloziecki (Chemzg. 1895, 875) kann man für die Wirkung der Schwefelsäure auf Erdöldestillate folgende Beziehungen aufstellen: 1. Die Schwefelsäure löst gewisse Bestandtheile, und zwar: Erdöl-Harze und -Farbstoffe, Erdölsäuren, Schwefelderivate (Sulfide). 2. Die Schwefelsäure geht doppelte Verbindungen ein, mit Pyridinbasen zu Salzen, mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu Aethersäuren. 3. Die Schwefelsäure polymerisirt ungesättige Kohlenwasserstoffe. 4. Die Schwefelsäure wirkt substituirend unter Bildung von Sulfoverbindungen der Körper der aromatischen Reihe. 5. Die Schwefelsäure äussert sich als oxydirendes Mittel auf Körper unbestimmter Constitution, u. A. ungesättigte Kohlenwasserstoffe, möglicherweise auf hydrirte Ringsysteme, und zwar sowohl auf unverändert gebliebene als auch auf bereits durch Schwefelsäure veränderte Bestandtheile. Für diese Annahme spricht das Auftreten der schwefligen Säure während des Reinigungsprocesses und dann in erhöhtem Maasse aus dem Säuretheer, welcher mithin als ein günstiges Oxydationssubstrat anzusehen ist. Der Säuretheer ist überhaupt zersetzbar, und in verhältnissmässig kurzer Zeit gehen in ihm Veränderungen vor, insbesondere bei Temperatur- und Lichteinfluss. Aus dem homogenen Säuretheer, welcher eine Lösung seiner sämmtlichen Bestand-

theile in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure vorstellt, scheidet sich mit der Zeit ein asphaltreicher Körper ab, welcher in Oelen löslich ist und denselben eine dunkle Farbe verleiht. Die Abscheidung dieses Säureasphalts wird durch Feuchtigkeit, Temperaturzunahme und Lichteinfluss begünstigt. Dabei laufen Oxydationsvorgänge unter, denn die Erscheinung ist mit Schwefligsäureentwickelung verbunden. Es scheint sogar, dass Oxydationen die Ursache der Bildung des Säureasphalts sind. — Durch Wasser wird die Abfallsäure leicht zerlegt; angewendet in einem gewissen Verhältnisse, welches gleiche Volumtheile nicht bedeutend übersteigen darf, scheidet sich die derart verdünnte Abfallsäure in drei Schichten: zu unterst die rothbraun gefärbte Schwefelsäure, oben eine braungefärbte dickliche Oelschicht und dazwischen eine unbedeutende schwarze, zähe, wasserlösliche Substanz, die ausgeschiedenen Schwefelsäure-Derivate vorstellend. Die dickliche, gefärbte Oelschicht, vorwiegend aus polymerisirten und harzigen Bestandtheilen zusammengesetzt, entspricht einigermaassen der Substanz, welcher er vorher den Namen Säureasphalt beigelegt hat; dieselbe löst sich in Erdöldestillaten zu einer rothen oder braunen Lösung, je nach der Intensität, und ist aus den Oelen nicht mehr auszuwaschen. — Versuche ergaben, dass in niederen Temperaturen die Reinigung sich in Bezug auf Farbe des gereinigten Productes günstiger bei Lichtabschluss als im zerstreuten Lichte gestaltet; in höheren Temperaturen von 30° an findet das Umgekehrte statt. Da nun dieser zweite Umstand für die Praxis nicht maassgebend sein kann, da die in diesen Temperaturgrenzen gereinigten Destillate den Bedingungen, welche an eine verkäufliche Waare in Bezug auf Farbe zu stellen sind, nicht mehr entsprechen, so ist nur die erste Folgerung praktisch verwendbar, um so mehr, weil niedere Temperaturen überhaupt als die für die Reinigung vortheilhaftesten Bedingungen erkannt wurden.

Fig. 5.



Verschlechterung des Erdöles. R. Kissling (Z. angew. 1895, 563) bestreitet die zunehmende Verschlechterung des Erdöles.

Zur Untersuchung des Leuchterdöles ist nach R. Kissling (Chemzg. 1895, 778 u. 1227, einges. Sonderabdr.) die Bestimmung der Lichtstärke nicht geeignet, da die Ergebnisse zu sehr von der Beschaffenheit des Dochtes und der Construction der Lampen abhängen. Er empfiehlt dagegen folgendes Verfahren der fractionirten Destillation. Die ganze Dephlegmatorröhre *D* (Fig. 5) ist 450 mm lang, die Längen der einzelnen Theilstücke betragen von dem oberen Ende bis zur Abflussröhre (Mitte) 50 mm, von der Abflussröhre (Mitte) bis zur obersten Ausbauchung 37 mm, von der untersten Ausbauchung bis zur Einmündung der untersten Rückflussröhre 50 mm, von der untersten Rückflussröhre bis zum unteren Ende

90 mm. Die Grössenverhältnisse jeder der vier als Ellipsoide ausgebildeten Ausbauchungen sind: Grosse Axe 48 mm, kleine Axe 40 mm, die Abstände zwischen den einzelnen Ausbauchungen betragen etwa 7 mm. Der Durchmesser des oberen und unteren Theiles der Dephlegmationsröhre beträgt im Lichten 10 mm, derjenige der Abflussröhre 5 mm und derjenige der Rückflussröhrchen 3 mm. Der kurzhalsige, mit umgelegtem Rande versehene, kugelförmige Kolben *K* hat 100 mm Durchmesser, die Länge des Halses beträgt 40 mm. *S* ist eine halbkugelförmige eiserne Schale von 130 mm Durchmesser, die mittels zweier wagerecht abstehender Handgriffe auf einem Dreifuss ruht. — Nach Füllung des Kolbens mit 200 cc der Untersuchungsprobe setzt man mittels eines fehlerfreien Korkes die Dephlegmatorröhre gasdicht auf, bettet dann den Kolben in der Weise in das Sandbad, dass man etwa 1 cc besten Seesandes in die eiserne Schale schüttet, den Kolben auf diese dünn ausgebreitete Sandschicht stellt und hierauf den Zwischenraum zwischen Kolben und Schale bis zum Rande der letzteren mit Seesand ausfüllt. Man führt nun das Thermometer so weit in die Dephlegmatorröhre ein, dass die Oberkante des Quecksilbergefässes und die Unterkante der Abflussröhre in eine Ebene fallen, und verbindet letztere mit der 500 mm langen Kühlröhre. In den meisten Fällen genügt es, nur mit Luftkühlung zu arbeiten. Das Destillat fängt man in geeignet graduirten Cylindern auf. Zu dem Apparate gehört auch noch ein Blechcylinder von 450 mm Höhe und 120 mm Durchmesser, der mit einem 400 mm langen und etwa 8 mm breiten Längsschlitz versehen ist, so dass man ihn während der Destillation von oben auf die eiserne Schale setzen kann, so dass der Cylinder eine Ummantelung der Dephlegmatorröhre bildet. Derselbe ruht auf einem starken Drahtdreieck, das man nach dem Einsetzen des Kolbens in die eiserne Schale, bez. nach dem Einfüllen des Sandes auf letztere gelegt hatte. Der Blechcylinder kann mittels eines aus 2 Hälften bestehenden Deckels mit fortschreitender Erhöhung des Siedepunktes immer mehr zugedeckt werden, wodurch die im Innern des Mantels herrschende Temperatur allmählich gesteigert wird. Beide Deckelhälften sind zu diesem Zwecke mit einem dem Durchmesser der Thermometerröhre entsprechenden kurzen Schlitz versehen. Endlich hat es sich zur Erzielung eines möglichst gleichförmigen Verlaufes der Destillationen als zweckmässig erwiesen, durch Einführung eines Thermometers in das Sandbad (so dass die Oberfläche des Sandes sich 10 mm über dem oberen Rande des Quecksilbergefässes befindet) die zugeführte Wärmemenge direct, wenn auch in ziemlich unvollkommener Weise, zu messen. Es sei noch bemerkt, dass das Ueberstülpen des Blechmantels über das Dephlegmationsrohr stets dann erfolgte, wenn die Destillationstemperatur, d. h. also die Temperatur der sich bis zum Abflussrohr erhebenden Dämpfe, auf 205° gestiegen war. Natürlich musste kurz vorher die Erhitzung des Sandbades ermässigt werden. Sobald dann trotz grösstmöglicher Wärmezufuhr, d. h. trotz vollständiger Bespülung der Heizfläche der Eisenschale durch die Flamme, die Geschwindigkeit der Destillation sich verringert, wird mit dem Ueberschieben des Deckels

Bezeichnung des Erdölproductes	Spec. Gew. bei 17,5° C.	Abel-Test. ° C.	Anfangs-Siedepunkte ° C.	Ergebnisse der bis 100 Vol.-Proc.	100 bis 150 Vol.-Proc.	Spec. Gew.
Sicherheitsöl (unraffin.)	0,7875	—	a) 115 (137)	—	1,3	—
			b) 119 (139)	—	1,2	—
			c) 118 (138)	—	1,2	—
						A + B
Halbfabrikat	0,805	—	a) 37 (52)	1,8	5,0	0,712
			b) 36,5 (58)	2,0	4,6	0,714
			c) 37 (52)	1,7	4,5	0,712
Gewöhnl. amerikanisch. raffin. Petroleum . .	0,7985	26,5	a) 80 (101)	—	11,4	0,7335
			b) 80 (101)	—	12,0	0,734
						A + B
Halbfabrikat	0,804	—	a) 64 (70)	1,7	4,5	0,726
			b) 62 (69)	1,9	4,1	0,725
Sicherheitsöl (unraffin.)	0,785	—	a) 118 (135)	—	1,5	—
			b) 117 (137)	—	1,0	—
Sicherheitsöl (raffin.) .	0,783	41	a) 104 (124)	—	3,7	—
			b) 104 (124,5)	—	4,2	0,744

Folgende Tabelle endlich enthält die Ergebnisse einer grösseren Reihe von

Bezeichnung des Erdölproductes	Spec. Gew. bei 17,5° C.	Abel-Test. ° C.	Anfangs-Siedepunkte ° C.	bis 100 Vol.-Proc.	100 bis 150 Vol.-Proc.	Spec. Gew.
Gewöhnl. amerikanisch. Petroleum	0,7985	26,5	80 (101)	—	11,7	0,734
desgl. . . .	0,796	24,5	72 (99)	—	11,1	0,741
desgl. . . .	0,7945	23,5	80 (101)	—	14,4	0.7325
desgl. . . .	0,7875	21,5	90 (106)	—	19,3	0.733
desgl. . . .	0,7925	21,5	85 (103)	—	17,8	0.733
desgl. . . .	0,7975	24,5	85 (103)	—	15,0	0,7345
desgl. . . .	0,7945	23,0	87 (105)	—	15,8	0,7345
desgl. . . .	0,7975	25,5	88 (104)	—	13,5	0.735
desgl. . . .	0,800	34,0	92 (113)	—	10,1	0,737
desgl. . . .	0,795	26,5	89.5 (109)	—	13,7	0,7335
Sicherheitsöl	0,785	40,5	102 (126)	—	4,2	0,746
desgl.	0,783	41,5	121 (135)	—	3,9	—
desgl.	0,783	38,5	105 (123)	—	5,0	0,7455
desgl.	0,783	41,0	104 (124)	—	4,0	0,744
desgl. (Diamant-Salonöl)	0,784	42,0	114 (131)	—	2,5	—
desgl. (Universalöl)	0,784	43,5	115 (134)	—	1,9	—
desgl. (Kaiseröl)	0,786	50,5	118 (140)	—	0,4	—
desgl. desgl.	0,7845	50,0	103 (122)	—	1,5	—
desgl. desgl.	0.789	54,0	122 (142)	—	0,8	—
desgl. desgl.	0,7875	51,5	125 (144)	—	0,5	—
desgl. desgl.	0.7865	51,0	132 (147)	—	0,5	—
desgl. desgl.	0,784	50,0	123 (146)	—	0,3	—
desgl. desgl.	0,7875	50,5	130 (145)	—	0,6	—
desgl. desgl.	0.788	52,0	127 (148)	—	0,2	—
desgl. desgl.	0,788	51,5	124 (148)	—	0,3	—
desgl. desgl.	0,7875	51,0	125 (146)	—	0,4	—

begonnen. Noch sei bemerkt, dass der seitliche Schlitz des Blechmantels mit einem Streifen Asbestpappe überdeckt wird, zu welchem Ende einige Querriegel in geeigneter Weise angeordnet sind. Auch ist es zweckmässig,

Destillation.

150 bis 200		200 bis 250		250 bis 300		300 bis 320		Rückstand		Summe
Vol.-Proc.	Spec. Gew.	Vol.-Proc.	Spec. Gew.	Vol.-Proc.	Spec. Gew.	Vol.-Proc.	Spec. Gew.	Vol.-Proc.	Spec. Gew.	Vol.-Proc.
31,8	0,7685	37,1	0,787	23,5	0,8055	—	—	5,9	0,827	99,6
31,6	0,768	37,2	0,787	23,4	0,805	—	—	6,1	0,827	99,5
31,5	0,768	37,5	0,7865	23,6	0,805	—	—	5,8	0,827	99,6
7,0	0,765	11,7	0,795	24,5	0,815	14,8	0,825	31,1	0,8385	96,1
6,6	0,765	11,5	0,795	25,1	0,815	15,0	0,8245	31,0	0,838	95,8
7,2	0,763	12,0	0,795	24,8	0,815	15,3	0,825	30,2	0,838	95,7
16,5	0,7615	17,0	0,789	21,5	0,812	11,0	0,8245	21,0	0,840	98,4
17,0	0,761	17,0	0,7895	21,9	0,813	10,6	0,825	20,5	0,841	99,0
6,0	0,760	12,5	0,792	29,2	0,814	13,6	0,825	27,6	0,8405	95,1
6,6	0,761	12,4	0,7935	28,4	0,814	14,0	0,8255	28,0	0,8395	95,4
32,6	0,766	38,0	0,785	22,2	0,8045	—	—	4,8	0,8275	99,1
32,5	0,765	38,7	0,785	21,6	0,8045	—	—	4,8	0,827	98,6
35,5	0,763	32,8	0,784	20,3	0,804	—	—	7,0	0,828	99,3
35,0	—	33,3	0,783	20,0	0,8035	—	—	7,2	0,829	99,7

Destillationen, die mit verschiedenartigen Erdölproducten vorgenommen sind:

150 bis 200		200 bis 250		250 bis 300		300 bis 320		Rückstand		Summe
Vol.-Proc.	Spec. Gew.	Vol.-Proc.	Spec. Gew.	Vol.-Proc.	Spec. Gew.	Vol.-Proc.	Spec. Gew.	Vol.-Proc.	Spec. Gew.	Vol.-Proc.
16,8	0,761	17,0	0,789	21,7	0,8125	10,8	0,825	20,8	0,8405	98,8
18,6	0,7575	17,3	0,7885	20,5	0,8115	10,6	0,8245	20,5	0,8405	98,6
19,4	0,7615	17,0	0,790	18,1	0,811	11,3	0,824	18,3	0,840	98,5
26,5	0,7565	13,3	0,7885	14,5	0,8125	6,1	0,826	19,8	0,8385	99,5
23,4	0,7575	14,0	0,787	14,5	0,8145	10,0	0,8265	19,8	0,842	99,5
19,0	0,7505	13,5	0,799	18,3	0,814	9,3	0,826	23,0	0,844	98,1
22,1	0,761	12,8	0,7895	17,7	0,8125	10,3	0,8255	20,7	0,842	99,4
17,8	0,761	14,5	0,788	21,4	0,812	13,1	0,8255	18,6	0,841	98,9
17,5	0,7605	18,1	0,789	22,0	0,814	12,0	0,8265	19,5	0,8415	99,2
18,5	0,7605	15,4	0,7875	22,6	0,8115	10,4	0,825	18,5	0,8455	99,1
34,0	0,765	33,5	0,7845	21,0	0,805	—	—	6,8	0,830	99,5
37,2	0,7655	32,4	0,7845	19,4	0,804	—	—	6,0	0,8285	98,9
36,6	0,764	33,6	0,7845	18,0	0,8035	—	—	5,5	0,8295	98,7
35,3	0,763	33,0	0,783	20,1	0,8035	—	—	7,1	0,829	99,5
36,5	0,762	33,9	0,784	19,5	0,805	—	—	7,6	0,8295	100,0
35,3	0,7615	36,0	0,784	18,8	0,8045	—	—	6,9	0,830	98,9
30,5	0,7655	37,9	0,7845	22,9	0,804	—	—	6,6	0,827	98,3
32,4	0,7645	39,7	0,783	20,8	0,8045	—	—	4,7	0,8295	99,1
31,0	0,767	38,3	0,7855	23,2	0,8055	—	—	5,9	0,829	99,2
30,5	0,766	38,9	0,7855	23,0	0,8045	—	—	6,0	0,828	99,1
29,6	0,767	40,1	0,785	23,1	0,805	—	—	5,5	0,829	98,8
31,6	0,765	42,6	0,783	18,0	0,8035	—	—	5,5	0,8275	98,0
28,5	0,7675	40,8	0,7855	24,0	0,8045	—	—	6,0	0,829	99,9
29,5	0,767	40,5	0,7855	23,5	0,805	—	—	5,7	0,827	99,4
30,8	0,766	38,0	0,785	23,4	0,805	—	—	6,0	0,827	98,5
32,0	0,767	38,0	0,7855	23,1	0,805	—	—	6,0	0,8275	99,5

auf den Deckel gegen Schluss noch eine dicke Asbestpappscheibe zu legen. — Zu den Tabellen (S. 26 u. 27) ist zu bemerken, dass beim Beginn der Destillation stets 2 Ablesungen der Temperatur vorgenommen worden

sind, nämlich sowohl beim Ablaufen des ersten Tropfens aus dem Abflussrohr, als auch beim Ablaufen des ersten Tropfens aus dem Kühlrohr. Diese zweite Zahl ist die eingeklammerte. Die Zahlen der ersten Tabelle sollen Aufschluss darüber geben, in wie weit der an ein Prüfungsverfahren zu stellenden Forderung, dass es unter gleichen Bedingungen annähernd gleiche Ergebnisse liefere, Genüge geleistet wird. Die Geschwindigkeit der Destillation wurde möglichst so geregelt, dass man in der Minute 2 cc Destillat erhielt. Zur weiteren Controlirung des Verlaufes der Destillation ist, sofern die Menge des erhaltenen Destillats hinreichte, das specifische Gewicht der einzelnen Fractionen bestimmt worden.

Erdöluntersuchung. Nach H. Schweitzer (Chemzg. 1895, 1921) bestehen alle amerikanischen Eisenbahnen darauf, dass der Erstarrungspunkt bei der Untersuchung von Petroleum ausgeführt werden soll. So verlangt die Eisenbahn, deren chemische Untersuchungen von ihm ausgeführt werden, dass die Leuchtöle die folgenden Eigenschaften haben müssen:

1. 150° Oel (Handelsname des Oeles)
   105° F. (= 40.55° C.) Entflammungstemperatur (Elliott's closed cup, New-York State tester),
   150° F. (= 65,55° C.) Entzündungstemperatur.

Das Oel muss klar und wasserhell sein und muss klar bleiben, wenn es auf 0° F. abgekühlt wird und 10 Minuten lang bei dieser Temperatur erhalten bleibt. Das spec. Gewicht kann von 0,7935 bis 0,8111 bei 60° F. (= 15,55° C.) variiren.

2. 175° Oel
   120° F. (= 48,89° C.) Entflammungstemperatur,
   175° F. (= 79,44° C.) Entzündungstemperatur.

Sonst wie 150° Oel. Das spec. Gewicht kann von 0,7892 bis 0,8066 bei 60° F. (= 15,55° C.) variiren.

3. 300° Oel
   235° F. (= 112,78° C.) Entflammungstemperatur,
   300° F. (= 166,67° C.) Entzündungstemperatur.

Das Oel muss klar und wasserhell sein und muss klar bleiben, wenn es auf 32° F. (= 0° C.) abgekühlt und bei dieser Temperatur 10 Minuten lang gelassen wird. Das spec. Gewicht kann von 0,8156 bis 0,8391 bei 60° F. (= 15,55° C.) variiren.

Oele, die diesen Anforderungen entsprechen, sind durch hohen Leuchtwerth ausgezeichnet. Die Untersuchung ist leicht ausgeführt, und ein sicheres Resultat ist erhalten, ohne dass der umständliche Destillationstest ausgeführt zu werden braucht. Die Anwesenheit irgend welcher grösserer Mengen von Paraffin ist in den obigen Oelen ausgeschlossen. Der Gehalt an festen Kohlenwasserstoffen beeinflusst den Leuchtwerth ungemein, da es eine Thatsache ist, dass feste Paraffine geringere Aufsaugefähigkeit haben und sehr bald den Docht verstopfen. Oele mit grösserem Paraffingehalt brennen zuerst ganz gut, sehr bald aber wird die Flamme kleiner und verliert bedeutend an Leuchtkraft, der Docht verstopft sich und verkohlt sehr schnell. Die Ausführung des Erstarrungspunktes hat nicht nur darum grossen Werth, weil er einen etwaigen Gehalt an festen Paraffinen in normalen Leuchtölen feststellen lässt, sondern weil er vor allen Dingen verfälschte Oele, die durch eine geschickte Mischung von „tops

and botoms", d. h. von Naphta und den letzten schwer siedenden Oelen hergestellt sind, erkennen lässt. Diese Producte können künstlich so zusammengesetzt werden, dass sie guten normalen Brennölen in Bezug auf Entflammungstemperatur und spec. Gewicht gleichen. Der Siedepunkt des gefälschten Oeles wird nur bis auf 300°, wie in normalem Kerosin, steigen, so dass ein qualitativer Siedeversuch keine Unterschiede zeigen würde, und nur eine genaue quantitative, fractionirte Destillation die Verfälschung erkennen liesse. Die einfache Ausführung des Erstarrungspunktes jedoch wird schnell die Gegenwart der anormalen Menge von hochsiedenden Oelen erkennen lassen, da die Löslichkeitsverhältnisse der festen Kohlenwasserstoffe in einem solchen Oele ganz andere und ungünstigere geworden sind, als im normalen Kerosin. Es wird daher sehr rathsam sein, dass die Deutschen den Erstarrungspunkt ausführen und die fractionirte Destillation nur in besonderen Fällen vornehmen.

Zur Unterscheidung von Erdölen verschiedener Herkunft und von Erdölrückständen benutzen A. Riche und G. Halphen (Mon. sc. 1895, 30) ein Verfahren, welches auf der ungleichen Löslichkeit der Fractionen von gleicher Dichte aus russischem und amerikanischem Erdöl in einem Gemisch beruht, welches aus gleichen Theilen wasserfreiem Chloroform und 93proc. Aethylalkohol besteht. Man bestimmt bei der Ausführung des Versuches zunächst das spec. Gewicht bei 15°, wägt dann 4 g in einen kleinen Erlenmeyer-Kolben ein und lässt aus der Bürette das Alkohol-Chloroformgemisch zulaufen. Es entsteht zunächst eine Trübung, die zuerst zunimmt, dann abnimmt und schliesslich mit einem Schlage verschwindet. Dieses ist die Endreaction, auf die man einstellt. Riche und Halphen haben eine grosse Anzahl Erdöle fractionirt, die Dichte der Fractionen gemessen und die Löslichkeit derselben in Chloroform-Alkohol bestimmt: s. Tabelle S. 30.

Demnach besitzen die leichtesten Antheile der russischen Erdöle Löslichkeiten, welche denen entsprechender Fractionen amerikanischer Erdöle nahe stehen. Dies erklärt sich daraus, dass die leichtesten Antheile des russischen Erdöls, die übrigens nur in geringer Menge im russischen Handelsöl noch vorkommen, ebenso wie das amerikanische Erdöl reich sind an Grenzkohlenwasserstoffen, während bei den Antheilen, deren Dichte 0,800 und darüber beträgt, der Unterschied im chemischen Charakter (auf der einen Seite vorwiegend Naphtene, auf der anderen Grenzkohlenwasserstoffe) eine grosse Verschiedenheit der Löslichkeit zur Folge hat. Man gewinnt also ein bestimmtes Urtheil über die Abkunft eines Erdöls, indem man es fractionirt und die Löslichkeit einer oder mehrerer Fractionen von der Dichte 0,800 und darüber bestimmt. Für Roherdöl wenden Riche und Halphen eine sehr langsame Destillation (600 cc in 7 Stunden) an, um den Bedingungen der Grossindustrie möglichst nahezukommen. Die Destillation wird in einer flach gebogenen Retorte mit vorgelegtem Liebig'schem Kühler ausgeführt und das Destillat in Mengen von je 30 cc gesammelt. 1, 2 oder 3 Fractionen, deren Dichte von 0,800 bis 0,820 liegt, werden auf ihre Löslichkeit ge-

Dichte der Fraction	Amerikanisches Erdöl verbraucht			Russisches Erdöl verbraucht			Anzahl der Versuche
	Max.	Min.	Mittel	Max.	Min.	Mittel	
	cc	cc	cc	cc	cc	cc	
0,670	4,6	3,0	3,8	—	—	—	5
0,680	4,4	2,9	3,6	—	—	—	11
0,690	4,4	2,8	3,6	—	—	—	19
0,700	4,4	3,0	3,7	—	—	—	21
0,710	4,4	3,2	3,8	—	—	-	24
0,720	4,5	3,3	3,9	—	—	—	27
0,730	4,7	3,3	4,0	—	—	—	28
0,740	4,8	3,4	4,1	—	—	—	28
0,750	4,9	3,5	4,2	—	—	4,3	29
0,760	5,0	3,7	4,3	—	—	4,0	32
0,770	5,3	3,9	4,6	3,9	3,75	3,8	33
0,780	6,0	4,4	5,2	4,8	3,4	4,1	36
0,790	6,9	5,0	5,9	4,9	3,5	4,2	44
0,800	7,8	5,5	6,6	4,3	3,8	4,0	44
0,810	8,8	6,6	7,7	4,5	3,9	4,2	44
0,820	11,0	8,0	9,5	4,8	4,3	4,5	41
0,830	18,0	9,6	11,3	5,6	4,4	5,0	35
0,840	—	—	—	6,1	5,0	5,5	13
0,850	—	—	—	7,0	5,8	6,4	13
0,860	—	—	—	10,1	6,3	8,2	9
0,870	—	—	—	12,7	6,8	9,7	7
0,880	—	—	—	15,4	8,5	11,9	3

prüft. — Wendet man die Löslichkeitsprüfung auf das Erdöl an, wie es zur Untersuchung kommt, so gibt sie Aufschluss, ob ein Roherdöl oder ein Gemisch aus Erdölrückständen und raffinirtem Oel vorliegt. In ersterem Falle ist der Verbrauch an Lösungsmittel für das Gesammtöl viel grösser als für die Fraction gleicher Dichte, in letzterem nicht. — Es ist nicht erforderlich, für diese Bestimmung stets eine Fraction von der gleichen Dichte herauszudestilliren, wie sie das Roherdöl besitzt, sondern es genügt, zwei Fractionen zu untersuchen, von denen die Dichte der einen etwas kleiner, die der anderen etwas grösser als die des Rohmaterials ist, und daraus den gesuchten Werth zu berechnen. — Das Rohöl zeige z. B. die Dichte 0,788, die zehnte Fraction die Dichte 0,784, sie brauche 5,1 cc Lösungsmittel, die elfte habe das spec. Gew. 0,794 und verlange 6,2 cc. Eine Differenz von 0,01 im spec. Gewicht entspricht also einem Mehrverbrauch um 1,1 cc, eine Differenz um 0,04 folglich einem solchen von 0,4 cc; danach würde die Fraction 0,788 5,54 cc Lösungsmittel verlangt haben.

Erdölverarbeitung in Deutschland will G. Krämer (Chem. Ind. 1895, 11) durch Aenderung der Zollbehandlung gefördert wissen. Allein von Petroleum sind im Jahre 1893: 7 647 007 hk eingeführt, im Werthe von rund 50 000 000 Mk., von Schmieröl 705 759 hk im Werthe von etwa 10 000 000 Mk., wovon die weitaus grösste Menge, nämlich 7 222 970 hk Petroleum allein aus Nordamerika bezogen ist. (Vgl. das. S. 186.)

	Gesammt-einfuhr	Darunter aus Russland	Werth für 100 k Mk.	Gesammt-werth Millionen Mk.
1889	625 668 t	56 030 t	13	81,3
1890	646 804	43 520	11,30	73,3
1891	675 528	43 417	9,68	65,4
1892	743 433	46 456	8,17	60,7
1893	765 100	32 384	6,18	47,3

In der Erdölraffinerie in Grabow i. M. sind i. J. 1893 bei einer Verarbeitung von rund 750 t und in diesem Jahre bei einer solchen von etwa 1100 t auf 1 t Erdöl verausgabt:

an Löhnen	4,44 Mk.
Betriebsunkosten, Dampf u. s. w.	4,10
Brennmaterial	2,57
Chemikalien etc.	6,24
Reparaturen	1,80
	19,15 Mk.

Setzen wir, dass bei erheblich vergrössertem Betriebe die Hälfte dieser Kosten zu sparen sind, was ja eigentlich nur für einen Theil derselben zutreffen kann, und nehmen wir an, dass ein Erdöl zur Raffination gelangt, das durchschnittlich das Doppelte von der erhältlichen Ausbeute aus dem Elsasser Oel an Reinpetroleum, also etwa 50 Proc. liefert, so würden für den vorjährigen Import von Reinpetroleum rund 1 500 000 t Erdöl eingeführt werden müssen, für welche ein Aufwand von

rund	3 300 000 Mk.	an Löhnen,
	5 000 000 „	„ Brennmaterial und allgem. Unkosten,
	4 680 000 „	„ Chemikalien,
	1 350 000 „	„ Reparaturarbeiten
Summa	14 330 000 Mk.	

benöthigt würde, der ausschliesslich dem Inlande zu decken verbliebe. Man sieht, welche enorme Summen bei dieser Industrie in Frage kommen würden und wie wichtig es wäre, wenn die Regierung sich bemühen wollte, diese Werthe zum Theil oder ganz dem Lande zu erhalten.

Erdölbrand zu Harburg beschreibt M. Albrecht (Dingl. 297, 17). Bei dem durch Blitzschlag veranlassten Brande verbrannten 6754 t Erdöl und 39 500 Fässer. Es ergeben sich folgende Lehren:

1. Ein Erdwall um eiserne Erdölreservoire, der so gross ist, dass der freie Raum innerhalb des Walles die Hälfte des Inhaltes sämmtlicher Reservoire aufnehmen kann, ist ein vollkommener Schutz gegen die Ausbreitung des Brandes brennender Erdölreservoire nach aussen, da die Reservoire durch den Brand nicht bersten, sondern ihren Inhalt ruhig ausbrennen lassen. Nur darf der Damm durch keinerlei Oeffnungen unterbrochen sein.

2. Die Dächer von Erdölreservoiren dürfen nicht, wie dies der Billigkeit wegen jetzt fast allgemein geschieht, gewölbt und auf hölzernen Säulen ruhend construirt werden, sondern flach tellerförmig über eisernem Sprengwerk, so dass sie stets mit Wasser gefüllt gehalten werden können, um durch Kühlung die Gasentwickelung im Innern zu verhindern. Eine Wasserleitung soll auf das tellerförmige Dach führen zur Füllung desselben und um das Wasser im Falle des Brandes eines benachbarten Reservoirs ständig herafleiten und an den Wandungen herabrieseln lassen zu können. Die Mannlochöffnungen sollen doppelten Wasserverschluss haben. Ein in der Mitte des Daches anzubringendes Gasabzugsrohr, welches mit 10 cm Durchmesser genügend weit ist, muss stets unter der Schutzhaube mit Drahtgaze verschlossen sein.

3. Fässerstapel, Lager- und Abfüllschuppen sollten in genügender Entfernung von den Erdölreservoiren stehen und die Schuppen mit freitragenden Wellblechdächern anstatt mit Holzdächern gedeckt sein.

Bei Einhaltung vorstehender Vorsichtsmaassregeln und sachgemässer Armirung der Reservoire mit Blitzableitern muss jegliche Gefahr einer Erdölreservoirniederlage für die Nachbarschaft als ausgeschlossen gelten.

Flammrohrkessel zum Destilliren von Erdöl. Nach J. Popelka (D. R. P. Nr. 77 890) ist in dem unteren Theile des elliptischen Destillirkessels ein Feuerrohr *a* (Fig. 6 u. 7) eingebaut, welches durchgehends geschweisst ist, an dessen Ende ein angeschweisstes Wellrohr *b* sich befindet und welches an einen vorderen und hinteren Boden

Fig. 6.

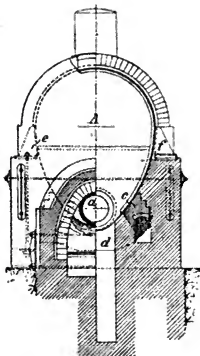
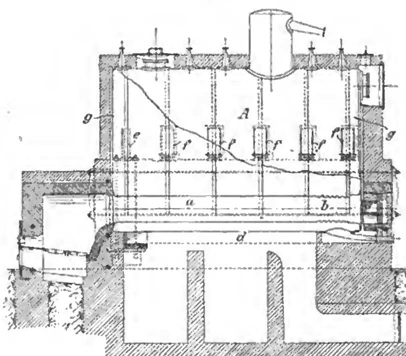


Fig. 7.



angeschweisst ist, der mit dem eigentlichen Kesselboden vernietet ist. Die Einschaltung des Wellrohrstückes hat den Zweck, die Dilatation des Feuerrohres zu ermöglichen. Aus demselben Grunde sind die Böden *g* des Kessels flach durchgeführt. Hierdurch erhält man einen vollkommen niet- und nahtlosen ersten Feuerzug. Der zweite Zug bestreicht die seitlichen Wände des Kessels durch die Kanäle *c*, und auch bei diesem treffen die Heizgase bei einer Kessellänge bis 7 m ausser einigen Bodennieten keine Quernaht und Niete. Dasselbe gilt auch für den dritten Zug *d*, welcher unterhalb des Kessels geführt ist. Durch die stetige Wallung des Rohpetroleums oberhalb des Feuerrohres und in Folge dessen convexer Form soll sich der ausscheidende Koks am untersten Punkt des Kessels ansammeln, wo ein Ausglühen der Bleche im dritten Zuge ausgeschlossen ist. Um die freie Ausdehnung des Destillirkessels zu ermöglichen und doch die Vorfeuerung vor zerstörenden Wirkungen zu schützen, ist das erste Pratzenpaar *e* bei der Vorfeuerung starr mit dem Mauerwerk verbunden, die anderen Pratzen sind jedoch mit Rolllagern versehen.

Zur Verhütung der Selbstentzündung flüssiger Kohlenwasserstoffe empfiehlt M. Richter (D. R. P. Nr. 83 048) Zusatz einer klaren Auflösung eines wasserfreien fettsauren Salzes in den betreffenden Kohlenwasserstoffen zu den Waschmitteln; besonders wird unter dem Namen „Antibenzinpyrin" die ölsaure Magnesia angewandt, welche schon in Lösung von 0,01 bis 0,1 Proc. wirkt, andere Salze, z. B. ölsaure Thonerde und ölsaurer Kalk, wirken viel schwächer. Das Antibenzinpyrin soll die Erregung von Reibungselektricität vollständig verhindern. (Vgl. J. 1893, 984.)

Zur Beseitigung des Geruches von Erdöl und anderen Kohlenwasserstoffen empfiehlt A. J. Tempère (D. R. P. Nr. 78 643) den Zusatz von 1 Proc. Amylacetat.

Zur Reinigung von Erdöl, besonders sog. Limaöl, wird dasselbe mit Salpetrigsäure behandelt. Man kann hierzu ein Gemisch von Alkalinitrat und Abfallsäure in die Destillationsblase geben, wodurch beim Erhitzen Salpetrigsäure entsteht, wobei auch das in der Abfallsäure befindliche Oel zersetzt wird, so dass man also Verluste des zu destillirenden Oeles vermeidet. Die Salpetrigsäuredämpfe können auch vor der Destillation auf das Oel wirken, wobei sich die Reaction auf die Schwefelverbindungen durch Umschlagen der grünen Farbe in Gelb kennzeichnet und die entstehenden Stickstoffverbindungen sich zersetzen. Destillirt man in Gegenwart von Kalk, so erhält man Ammoniak; man kann auch das Oel nach Behandlung mit Salpetersäure, ohne es zu neutralisiren über Kalk destilliren. (Amer. P. 542 749.)

Erdölseifen und ihre Löslichkeit in Petroleum werden besprochen (Z. angew. 1895, 225). Die von Lissenko und Stepanoff bemerkte Dissociationsfähigkeit der Erdölseifen lenkte die Aufmerksamkeit der Bakuer Chemiker auf diesen Gegenstand, und es wurde eine Commission mit der Prüfung der Löslichkeits- und Dissociationsverhältnisse betraut, wobei die Mitglieder der Commission Kwitka und Tiedemann, jeder für sich, die nothwendigen Untersuchungen durchführten. Kwitka erzeugte die Erdölsäuren dadurch, dass er die Seife mit einem Ueberschuss von Aetznatron trocknete, mit Benzin versetzte, bis die ganze Masse gallertartig wurde, dann diese Gallerte mit Wasser behandelte, die Seifenlösung zur Trockne verdampfte und nachher die wässerige Lösung mit Mineralsäuren zersetzte, die abgeschiedenen Erdölsäuren mehrmals mit Wasser wusch und entweder trocknete oder filtrirte und absetzen liess. O. J. Tiedemann erhielt Erdölsäuren dadurch, dass er eine vollkommen vom Petroleum abgesetzte Abfalllauge der Petroleumreinigung von 5° B. durch langandauerndes Erwärmen klärte, daraus mittels Bleiacetat die entsprechenden Bleisalze fällte und diese Salze in Aether löste, mit Wasser wusch; das aus der ätherischen Lösung abgeschiedene Bleisalz wurde mittels Schwefelsäure zerlegt; die Abscheidung mittels Schwefelwasserstoff gibt keine zufriedenstellenden Ergebnisse, da die Erdölsäuren alsdann Schwefelverbindungen enthalten; auch die directe Zersetzung der Abfalllauge durch Schwefel- oder Salzsäure führt zu keinem Resultat.

Die dabei erhaltenen Erdölsäuren sind nicht aschefrei. Die aus der ätherischen Lösung nach Verdunsten des Aethers erhaltenen Erdölsäuren haben ein spec. Gewicht von 0,9746 bis 0,9752; aus einem auf ähnliche Weise bereiteten Baryumsalze gewonnene Erdölsäuren hatten ein etwas kleineres spec. Gewicht, nämlich 0,9713 und Kwitka bestimmte das spec. Gewicht der von ihm gewonnenen Erdölsäuren zu 0,97626. Die Zusammensetzung dieser Säuren ist nicht bekannt; sie vermischen sich mit Petroleum ohne Verkleinerung des Volumens, man kann also aus dem spec. Gewichte solcher Mischungen auf den Gehalt derselben an Erdölsäuren schliessen. Beim Verbrennen der Erdölnatronseifen entsteht Natriumcarbonat, und beim Schmelzen derselben mit Aetznatron erhält man Kohlenwasserstoffe, deren Hauptmasse aus ungesättigten, unter dem Einflusse von Schwefelsäure sich polymerisirenden und mit Brom Additionsproducte bildenden Kohlenwasserstoffen besteht. Die gewonnenen reinen Erdölsäuren wurden von Tiedemann durch Titration in entsprechende Natronsalze umgewandelt und aus diesen durch Wechselwirkung mit Calcium- und Magnesiumacetat die entsprechenden Magnesia- und Kalkseifen erhalten; diese letzteren wurden mit Aether ausgezogen, mehrmals mit Wasser gewaschen und endlich der Aether verdunsten lassen. Durch Glühen des Natronsalzes bestimmte Tiedemann das Verhältniss von Base zur Säure auf 1 : 6,3126, im Kalksalz auf 1 : 7,082 und im Magnesiasalz auf 1 : 9,65; bei der Titration erforderte 1 Th. Natron 6,23 Th., 1 Th. Kalk 7 Th. und 1 Th. Magnesia 9,8 Th. Säure, die bereiteten Salze waren folglich beinahe vollkommen neutral. — Zur Ermittelung der Löslichkeit dieser neutralen Salze wurde ein neutrales, beinahe aschefreies Petroleum verwendet, die Salze einerseits mit reinem Petroleum verrieben, andererseits mit Petroleum und Wasser und sowohl die eine, als die andere Probe 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei jeden Tag eine $^1/_2$ Stunde umgerührt wurde. Hiernach wurde das Petroleum abfiltrirt und der Aschengehalt des Filtrates bestimmt. Die wasserfreien Petroleumproben lösten 0,0293 Proc. Natronseife, 0,003 Proc. Kalkseife und 0,0827 Proc. Magnesiaseife, die wasserhaltigen dagegen vermochten 0,0011 Proc. Natronsalz, 0,0268 Proc. Kalksalz oder 0,0415 Proc. Magnesiaseife aufzunehmen. Es wäre daraus zu schliessen, dass die wasserhaltigen Kalksalze im Petroleum löslich sind, die wasserfreien aber fast gar nicht, und umgekehrt die wasserfreien Natronsalze sich im Petroleum besser lösen als die wasserhaltigen. Von Kwitka wurden Kalkseifen durch Umlagerung einer Natronseifenlösung mit Chlorcalcium und eines Laugenabfalles mit Chlorcalcium gebildet, gewaschen, getrocknet, gepulvert und mit reinem trockenem Petroleum gemengt, das Petroleum einige Mal filtrirt, bis es vollkommen klar war. Im Petroleum hat sich ein Theil der Kalkseife gelöst, konnte mittels Natronlauge von 2° B. ausgezogen werden, wobei sich Kalk ausschied, Natronseife in der Lauge gelöst blieb, beim Verdampfen der Lauge aber aufschwamm, weil die Seife in concentrirter Lauge unlöslich ist. Kwitka hat den Gehalt der Säure in der gelösten Seife auf 0,186 Proc. berechnet; nach der Veraschung des Petroleums ergab sich

0,05775 Proc. Kalk, das Verhältniss von Basis zur Säure war also wie 1 : 3,22. Auf dieselbe Weise konnte auch ein Magnesiaseife enthaltendes Petroleum erhalten werden; der Säuregehalt wurde dabei auf 0,558 Proc. festgestellt, Asche wurde 0,062 Proc. ermittelt, also das Verhältniss der Basis zur Säure wie 1 : 9, d. h. in beiden Fällen sind im Petroleum entweder ausser der Seife noch Kalk oder Magnesia gelöst, oder aber es befinden sich basische Salze in Lösung, denn in den neutralen Salzen ist nach Tiedemann das Verhältniss von Basis zur Säure wie 1 : 7,082 bez. wie 1 : 9,65. — Der Widerspruch zwischen den Ergebnissen der Versuche von Kwitka und Tiedemann in Bezug auf Löslichkeit der trockenen Kalkseifen veranlasste die Commission zur Annahme, dass es zwei Modifikationen von Erdölkalkseifen gibt, eine im Petroleum lösliche und eine unlösliche. Nach Charitschkow ist eine vollkommen neutrale Natronerdölseife im Petroleum unlöslich; er erhält eine derartige Seife dadurch, dass er die gewöhnliche Seife längere Zeit im Petroleum über trockenem Aetznatron stehen lässt. Die Unlöslichkeit gilt nur für gewöhnliche Temperatur, bei höherer Temperatur ist vielleicht auch die neutrale Natronseife im Petroleum löslich. Bemerkenswerth ist, dass, wenn man die neutrale Seife längere Zeit in reinem Petroleum hält, das Petroleum nachher filtrirt und den Aschengehalt desselben bestimmt, man im Liter 6 bis 7 mg und mehr Asche findet, das Filtrat aber dabei immer saure Reaction zeigt; ob dies durch Dissociation der neutralen Seife, durch Oxydation des Petroleums oder aber unter dem Einflusse der Luftkohlensäure bewirkt wird, bleibt unentschieden. — Wenn man zu einer im Petroleum suspendirten neutralen Erdölnatronseife einige Tropfen einer Erdölsäure gibt, löst sich die Seife sofort auf und das Petroleum wird gelb, sogar braun. Charitschkow versuchte, diese im Petroleum gelöste saure Erdölseife derart in eine neutrale umzuwandeln, dass Wasser an der Reaction keinen Antheil nahm. Dies konnte er nur unter Anwendung einer wasserfreien, aber im Petroleum löslichen Base erzielen. Deshalb prüfte er, ob gasförmiges Ammoniak im trockenen Petroleum löslich ist. Es erwies sich, dass Ammoniakgas von durch rauchende Schwefelsäure gereinigtem, gut neutralisirtem und über Potasche getrocknetem Petroleum etwas gelöst wird; das Maximum der Löslichkeit liegt bei 22° und beträgt 0,0374 g oder 49,82 cc Ammoniak in 100 cc Petroleum; sowohl beim Erwärmen, als auch beim Abkühlen unter diese Temperatur entweicht Ammoniakgas aus der Lösung. Wenn man ein bei 22° mit Ammoniak gesättigtes Petroleum in einem geschlossenen Gefässe abkühlt, kann das Gefäss durch den Druck des entweichenden Gases gesprengt werden. Die geringere Löslichkeit von Ammoniak im Petroleum versucht Charitschkow dadurch zu erklären, dass er annimmt, flüssiges Ammoniak sei im Petroleum unlöslich, beim Annähern zur Verflüssigungsgrenze werde also Ammoniak ausgeschieden. — Das im Petroleum gelöste Ammoniak lässt sich beim Erwärmen nur schwer austreiben. Bei 105° bleiben noch in 100 cc Petroleum 20,81 cc Ammoniak gelöst, welche auch bei höherer Temperatur nicht ganz entweichen. Charitschkow glaubt annehmen

zu können, dass die Schweröle weniger und schwerer Ammoniak lösen als die leichten Destillate. Das im Petroleum gelöste Ammoniak wirkt auf Phenolphtaleïn nicht, es bewirkt dagegen sofort eine Rothfärbung dieses Indicators, sobald man zur Lösung Wasser hinzugibt. — Wenn man in eine im Petroleum gelöste saure Erdölseife einen starken Strom Ammoniak hineinleitet, wird die Lösung getrübt und es fallen bald gelbe Flocken des neutralen Salzes nieder. Bei genügendem Ueberschuss an Ammoniak wird die ganze Säure niedergeschlagen, das Petroleum verliert seine gelbe Farbe und erweist sich beinahe aschefrei. Wenn man Ammoniak in's Petroleumdestillat einleitet, wirkt es nur sehr langsam ein, erst nach längerer Zeit bemerkt man eine Trübung und die Flüssigkeit wird gallertartig. Bei grösserem Gehalte an Erdölsäuren konnte die ganze Flüssigkeit in eine harte Gallerte übergehen. An der Luft setzt sich diese Ammoniakseife äusserst langsam, im geschlossenen Gefäss dagegen wird sie rasch coagulirt. Charitschkow benutzte diese Eigenschaft zur Trennung der Natron- von der Ammonseife: erstere setzt sich rasch in Flocken, während man letztere im gallertartigen Zustande mit dem Petroleum abgiessen kann; die zurückbleibenden Flocken bestehen aus vollkommen neutraler Natronseife. — In Bezug auf die Kalkerdölseifen gibt auch Charitschkow zu, dass sich Kalk im Petroleumdestillat löst und die Lösung alsdann neutral reagirt, er meint aber, dass diese Lösung einfach Kalk oder eine basische Verbindung und nicht eine Kalkerdölseife enthalten kann, denn es unterliegt keinem Zweifel, dass ein Theil der Erdölsäure als neutrale Kalkseife dabei niedergeschlagen werde; Ammoniakgas wirkt auf eine Lösung von Kalk im Petroleumdestillat nicht, während es aus einer neutralen Kalkseifenlösung Ammoniakerdölseife und Kalk abscheiden würde. Immerhin scheinen die Basen im wasserfreien Zustande in Petroleumlösung sich anders zu verhalten als in wässeriger Lösung. — Wenn also die bisherigen Versuche die Frage über die Löslichkeit der Erdölseifen im Petroleum noch nicht genügend aufgeklärt haben, gelangte inzwischen Kwitka zu neuen Aufschlüssen über die Dissociationsfähigkeit dieser Verbindungen. Wenn man zu einem neutralen Petroleum, in welchem Erdölsäuren gelöst sind, eine alkoholische Lösung von Phenolphtaleïn giesst, wird das Phenolphtaleïn nicht gefärbt; sobald man aber Wasser hineingibt, wird der Indicator roth; die im Petroleum gelöste Seife wird, wie dies bereits von Lissenko und Stepanoff bemerkt wurde, vom Wasser zersetzt, die Säure bleibt im Petroleum, das Natron geht in die wässerige Lösung und verfärbt das Phenolphtaleïn. Lackmustinctur enthält schon von sich selbst mehr Wasser als Alkohol: beim Zugiessen von Lackmustinctur zum seifenhaltigen Petroleum geht die Hydrolyse sofort von Statten und der Lackmus zeigt alkalische Reaction. Wenn man aber in einer mit Aetznatron verfärbten Phenolphtaleïnlösung etwas Erdölnatronseife löst und nachher Petroleum zugiesst, wird die Phenolphtaleïnlösung entfärbt: in Anwesenheit von Alkohol und Petroleum werden die Erdölseifen ebenfalls zerlegt, aber die Erdölsäure bleibt im Spiritus gelöst, das Aetznatron scheint sich entweder direct oder unter

Vermittelung von Spiritus im Petroleum zu lösen. — Weitere Versuche von Kwitka ergeben, dass, wenn man auch im Petroleum eine ganz bestimmte Menge Erdölsäure löst und nachher mit Natronlauge von verschiedener Concentration unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indicator titrirt, der Neutralpunkt ganz und gar nicht bei vollkommener Absättigung der gelösten Säuren bemerkt wird; bei einem Gehalte von 9,7228 Proc. Erdölsäuren im Petroleum konnten bis zum Neutralpunkt durch eine concentrirte Lösung 89,7 Proc., durch eine verdünnte 52,40 Proc., durch mittelstarke Lauge aber gar nur 22 Proc. der gelösten Säuren ausgezogen werden. Aus einem anderen Petroleum mit einem Erdölsäurengehalt von 2,8 Proc. konnte die ganze Säuremenge mittels einer 5,5 Proc. Natronhydrat enthaltenden Natronlauge entzogen werden; für ein Petroleum mit einem Gehalte von 1,7 Proc. Säuren war zur gänzlichen Entsäuerung eine 8,7 Proc. Natronhydrat enthaltende Lauge erforderlich. — Zur Ermittelung der im Petroleum in gebundenem (in Form von Salzen) oder freiem Zustande gelösten Erdölsäuren schlägt Kwitka vor, das Petroleum mit Natronlauge von einer Dichte von 2° B. zu behandeln, wodurch dem Petroleum sämmtliche Erdölsäuren entzogen werden sollen. Aus dem Laugenauszug werden die Erdölsäuren mittels Salzsäure abgeschieden und trüben die Flüssigkeit; die Trübung ist um so bedeutender, je mehr Erdölsäuren die Flüssigkeit enthält; Kwitka wählt nun immer eine solche Menge Lauge zum Ausziehen der Erdölseifen und -säuren aus dem Petroleum, dass der Trübungsgrad des Auszuges nach dem Abscheiden der Erdölsäuren stets derselbe bleibt, das heisst, er verwendet um so mehr Lauge, je grösser der Erdölsäurengehalt des Petroleums ist. Der Grad der Trübung wird nach der Durchsichtigkeit des Extractes, also etwa mittels der für die Untersuchung von Milch construirten Apparate bestimmt; aus der Menge der zur Erzielung eines Normalauszuges erforderlichen Aetzlauge wird auf den Gehalt des Petroleums an Erdölsäuren zurückgeschlossen. Nach den von Kwitka angeführten Versuchsergebnissen scheint die Methode genügend genau zu sein. — Aus den sich zum Theil widersprechenden Mittheilungen der verschiedenen Beobachter lässt sich nur feststellen, dass die Erdölseifen Verbindungen von sehr labiler Zusammensetzung sind. Für die Praxis sind die Beobachtungen von Kwitka von besonderer Wichtigkeit, denn sie lehren, dass bei variirendem Erdölsäurengehalte des Petroleums auch eine verschieden concentrirte Lauge zur vollständigen Absättigung dieser Säuren verwendet werden muss.

Erdölschmieröle. C. M. Everest (Am. Man. 1895; Chem. Rev. 1895, 4) unterscheidet Rückstandsöle und Destillatöle. Die bei der Gewinnung von Brennöl erhaltenen schweren Rückstandsöle bilden entweder allein oder in Mischung die Grundlage der Petroleum-Cylinder-Schmieröle und sind, wenn bei der Fabrikation sachgemäss vorgegangen wird, unfiltrirt nützlicher, als wenn man sie durch Filtration durchscheinend macht, weil bei Cylinderschmierung, wo der höchste Dampfdruck angewendet wird, das Oel durch die hohe Temperatur in solchem Grade dünnflüssig wird, dass ein beträchtliches Abnehmen an „Körper“ (was immer

vom Filtriren des Oeles herrührt) das Oel nahe jener Grenze bringt, wo eine thatsächliche gegenseitige Berührung der Metallflächen nicht mehr gehindert wird. Für niedrigen Dampfdruck jedoch, eingeschlossen die Niederdruckcylinder von Verbundmaschinen sind Oele von schwerem Körper nicht so nöthig und genügen die filtrirten Oele dem gewünschten Zwecke hinreichend. — Die leichteren Theile der Rückstandsöle geben werthvolle Schmiermittel für gewöhnliche Achsentheile. Da in denselben alle die Stoffe, welche in den schweren Rückstandsölen concentrirt sind, vorkommen, und da der Grad dieser Concentration genau geregelt werden kann, so kann man mit diesen Oelen allen an Schmiermittel mit beträchtlichem „Körper" gestellten Anforderungen gerecht werden. Diese Oele werden gewöhnlich durch Knochenkohle filtrirt, um ihnen eine Ambrafarbe zu geben, und während im Falle die Oele unrichtig fabricirt wurden, dieser Process die Qualität etwas aufbessert, ist er von keinem Vortheil, wenn die Filtration nicht zu dem Zwecke vorgenommen wird, um einen Fabrikationsfehler zu verdecken. Ausgenommen für das Schmieren von Ventilen und Cylindern und im allgemeinen Eisenbahngebrauch, verlangt man aber lichte Schmieröle, was blos ein sehr grosses Vorurtheil ist, da in vielen Fällen, wo man lichte Schmieröle anwendet, man mit weit besserem Erfolg dunkle Oele in jedem besonderen Falle anwenden könnte, wenngleich dunkle Oele in Specialfällen, z. B. in Textilfabriken, wegen ihres Schmutzens nicht verwendbar sind. — Die Destillatöle zerfallen in zwei Klassen, die bestgekannten sind die Paraffinöle, welche aus der Destillation des erwähnten Theers destilliren und nachher entfärbt und desodorisirt werden. Sie wechseln sehr in Qualität, werden sehr viel angewendet, hauptsächlich im Gemisch mit anderen, auch pflanzlichen und thierischen Oelen oder Mineralölen anderer Art. Man hat diese Oele Jahre hindurch für schnell laufende Maschinen benutzt, wie in Baumwollspinnereien und Wollfabriken, und eine Zeit lang glaubte man, wie dies jetzt in Grossbritannien der Fall ist, dass das Oel für diesen Zweck um so besser ist, je höher das specifische Gewicht ist. In den letzten Jahren ist jedoch in dieser Anschauung eine wesentliche Aenderung eingetreten, zuerst durch den Schluss, dass die leichteren Paraffinöle weniger Widerstand ergeben, nachher durch Benutzung von dünnen Neutralölen, besonders für das Schmieren von Spindeln, die in einem Oelbad laufen. Diese Neutralöle entstehen durch ein Zwischendestillat, welches bei der fractionirten Destillation gewonnen wird und haben sich als werthvolle Behelfe für Elektrotechniker und Fabrikanten schnell laufender Maschinen bewährt, indem sie eine Schmierwirkung ergaben, welche mit keinem anderen Oel erreicht werden konnte, und da ihre Qualität innerhalb beträchtlicher Grenzen geändert werden kann, liefern sie Schmiermittel für alle schnell laufenden Maschinen, von einer elektrischen Maschine angefangen, bis zum Fusslager einer Ringspindel. — Aus diesen verschiedenen Petroleumschmierölen lassen sich durch Mischung mit Mineralölen und anderen organischen Oelen Producte erzielen, welche Oele von geringstem Reibungscoëfficienten ergeben.

Einheitliche Untersuchungsverfahren in der Erdölindustrie empfiehlt R. **Zaloziecki** (Chem. Rev. 1895, Nr. 25). Er schlägt vor:

1. **Feststellung der Grundsätze für die Werthbestimmung der Rohöle.**
   Einheitliche Destillationsmethode.
   Bestimmung des spec. Gewichtes — Areometer — Normaltemperatur, Reduction auf die Normaltemperatur. Reductionstabellen oder Reductionsfactor (Ausdehnungscoëfficient)?
   Bestimmung des Harzgehaltes.
   Bestimmung der Farbstoffe.
   Bestimmung des Paraffins.
   Bestimmung des Aschengehaltes.
   Schwefelbestimmung.
   Wasser- und Schwundbestimmung.
   Raffinationswerth.
   Bestimmung des Wärme- und Heizeffectes.
   Charakteristische Merkmale der Rohöle. Unterscheidung von raffinirten Oelen. Unterscheidung der Rohöle verschiedener Abkunft.

2. **Feststellung der Grundsätze für die Werthbestimmung des Erdwachses, Erdpechs, Asphalts u. s. w.**
   Bestimmung des spec. Gewichtes.
   Bestimmung der Schmelz- event. Erstarrungstemperatur.
   Destillationsprobe.
   Bestimmung des Harzgehaltes.
   Bestimmung der Farbstoffe.
   Bestimmung des Paraffins.
   Bestimmung des Aschengehaltes.
   Schwefelbestimmung.
   Bestimmung der Verunreinigungen.
   Ceresinausbeute.

3. **Feststellung einer einheitlichen Nomenclatur der einzelnen Gattungen Leichtöle**, sowie stricte Angabe ihrer Eigenschaften. Grenzen des spec. Gewichtes und der Siedetemperaturen.
   Einheitliche Destillationsmethode.
   Bestimmung des spec. Gewichtes.
   Bestimmung gesättigter Kohlenwasserstoffe.
   Bestimmung aromatischer Kohlenwasserstoffe.
   Prüfung auf Reinheit und Bestimmung der Verunreinigungen.
   Fettprobe des Benzins.

4. **Feststellung der Grundsätze für die Beurtheilung der Leucht- und Brennöle.**
   Einheitliche Destillationsmethode.
   Bestimmung des spec. Gewichtes.
   Bestimmung der Farbe. Uebereinkommen bezüglich eines Farbmaasses und der Farbnüancen (Farbmarken) im Zusammenhange mit der Einheitlichkeit der Benennung.
   Raffinationsgrad (Schwefelsäureprobe? alkalische Probe?).
   Bestimmung der Entflammungs- event. Entzündungstemperatur.
   Wahl eines Apparates und Festsetzung der bez. Vorschriften. Streben nach gesetzmässiger einheitlicher Regelung des Feuergefährlichkeits-Minimums der Leuchtöle.
   Säuregehaltbestimmung.
   Aschenbestimmung.
   Bestimmung der Capillaritätsgrösse.

Bestimmung der Leuchtkraft. Uebereinkommen bezüglich eines einheitlichen Lichtmaasses (Photometers) und einer Lichteinheit, sowie Vorschriften bez. deren Verwendung. Wahl einer einheitlichen Versuchslampenconstruction mit genauer Feststellung der die Leuchtkraft bedingenden Factoren. Angaben über die Handhabung derselben, sowie specielle Verhaltungsmaassregeln, um das Zustandekommen vergleichender Resultate zu ermöglichen.
Vorschriften zur Beurtheilung der schweren Leuchtöle (Pyronaphta, Solaröl u. s. w.).

5. Vereinbarung über die Grundsätze bezüglich der Beurtheilung der Schmieröle und Schmierfette.
Bestimmung der Consistenz.
Bestimmung der Kältebeständigkeit.
Bestimmung der Zähigkeit (Viscosität). Wahl eines Apparates. Feststellung der Versuchsvorschriften. Uebereinkommen bez. einer Viscositätseinheit.
Bestimmung des spec. Gewichtes.
Bestimmung der Schmelztemperatur.
Bestimmung der Entflammungs- und Entzündungstemperatur. Wahl eines Apparates und Vorschriften zu dessen Handhabung.
Bestimmung des Raffinationsgrades.
Bestimmung des Harzgehaltes.
Bestimmung des Paraffins.
Bestimmung des Säuregehaltes.
Aschenbestimmung.
Zulässigkeit bez. Nothwendigkeit der Anwendung eigener Apparate (Maschinen) zur Feststellung des Schmierwerthes?
Vorgang bei Untersuchungen von gemischten Schmiermaterialien auf die fremden Beimengungen (Fette [Neutralfette und Fettsäuren, Seifen], Harze, Harzöle, Theeröle und mineralische Bestandtheile).
Aufdeckung der Verfälschungen der Mineralöle.

6. Feststellung der Grundsätze der Untersuchung der Erdölrückstände.
Consistenzbestimmung.
Zähigkeitsbestimmnng.
Bestimmung des Harzgehaltes.
Bestimmung des Aschengehaltes.
Schwefelbestimmung.
Raffinationswerth.
Bestimmung des Wärme- und Heizeffectes.
Vergasungsprobe, Bestimmung der Gasausbeute.

7. Feststellung der Grundsätze für die Beurtheilung des Paraffins und Ceresins.
Bestimmung des spec. Gewichtes.
Bestimmung der Schmelz- bez. Erstarrungstemperatur.
Prüfung auf Reinheit und Verfahren zur Bestimmung von Beimengungen.
Verfahren zur Bestimmung von Farbstoffen.

Destillationsprobe. Handelt es sich nach R. Wischin (Chem. Rev. 1895, Hft. 27) darum, einen Identitätsnachweis zu liefern, oder einen Anhaltspunkt für die Qualitätsbestimmung des Productes zu gewinnen, so wird es ziemlich gleichgültig sein, in welcher Weise die Destillation vorgenommen wird, vorausgesetzt, dass die Methode, nach der gearbeitet wird, die Möglichkeit bietet, stets unter den gleichen Bedingungen zu arbeiten. Bei Identitätsnachweisen von verschiedenen Producten der Mineralölindustrie braucht man daher nicht gar so ängstlich zu sein und kann getrost irgend eine Methode der Destillation wählen,

welche im Voraus die Garantie bietet, dass sie sich stets ohne Schwierigkeiten in der gleichen Weise durchführen lässt. — Es käme hier in erster Linie die Engler'sche Destillationsmethode in Betracht. Die intermittirende Art der Destillation ist nicht nur aus dem Grunde anzuempfehlen, weil sie eine Garantie für eine constante Arbeitsweise bietet, sondern auch deshalb, weil dadurch die Fehler, welche durch zu rasches oder zu langsames Destilliren entstehen, bedeutend reducirt werden. Trotzdem haften der Engler'schen Methode in ihrer heutigen Form Fehler an, welche sich in höchst unangenehmer Weise bemerkbar machen. Die geringe Menge von Oel, welche zur Untersuchung gelangt, ist nicht der kleinste dieser Fehler, doch noch mehr stört der Umstand, dass der Willkürlichkeit bei der Abkühlung um 20° zwischen jeder Fractionspartie ein weites Feld gelassen wird. Endlich ist diese Methode überhaupt nur in einer geschickten Hand bei der allergrössten Aufmerksamkeit durchführbar. — Nach J. Hirsch, Director der Raffinerie Pardubitz, wird ein Rundkolben von etwa 300 cc Fassungsraum in mindestens sechsfacher Lage gut mit Metallgazegut umwickelt, worauf man ihn noch mit einer Bekleidung von dünner Asbestpappe versieht, welche mit Kupferdraht ausreichend fixirt wird. Auf diesen Kolben setzt man mittels gut schliessenden Korkstopfens einen Glinsky'schen Destillationsaufsatz mit 5 Platinnetzen, der ebenfalls mit Metallgaze und darüber liegenden Leinwandstreifen isolirt wird, wobei blos das Rückflussrohr frei bleibt, um ein Beobachten der Destillation zu ermöglichen. Nachdem das Destillirkölbchen beschickt und auf ein Drahtnetz gestellt wurde, leitet man die Destillation ein, die am zweckmässigsten in der Weise betrieben wird, dass etwa 10 Proc. vor den Temperaturgrenzen 16 bis 20 Tropfen minutlich übergehen, wogegen bei weiter abstehenden Temperaturen etwas rascher destillirt werden kann, so dass 50 bis 60 Tropfen die Minute beim Kühlrohr abtropfen. — Sobald es sich blos um einen Identitätsnachweis ohne Berücksichtigung der Ausbeuteverhältnisse und der Eigenschaften der einzelnen Fractionen handelt, wird man stets eine gute, brauchbare Methode in derjenigen gefunden haben, die bei Verwendung ein und desselben Materials selbst bei zahlreichen Untersuchungen stets übereinstimmende Resultate ergibt. Man soll es unter allen Umständen vermeiden, weniger als 200 cc Oel zur Untersuchung zu verwenden. Wenn man aber ein Rohöl oder sonst ein Rohproduct auf seine Ausbeuteverhältnisse untersuchen soll, interessirt es weniger, wie viel Procent innerhalb so und so viel Graden überdestilliren, sondern man will erfahren, was man von der Verarbeitung der Waare im Betriebe zu gewärtigen hat, wie viel Benzin, Petroleum, Schweröl, Paraffin u. dgl. erhalten wird und von welcher Qualität die Producte sein werden. Am nächsten wird man der Wirklichkeit kommen, wenn man unter Umständen arbeitet, die denjenigen im Betriebe möglichst gleich sind, d. h. wenn man die Form des Destillationsgefässes und die Durchführung der Destillation nach Möglichkeit der „Wirklichkeit" im Betriebe anpasst. Hätten unsere modernen Destillirblasen die Form eines Destillirkölbchens,

so wäre auch gar kein Grund vorhanden, die Probedestillation im Laboratorium nicht aus einem solchen vorzunehmen; so lange dies aber nicht der Fall ist, muss man auch diese Art von Arbeit verwerfen. Eine intermittirende Destillation, wie sie bei der Engler'schen Methode zur Anwendung gelangt und zum Zwecke der Identitätsbestimmung günstig erscheint, muss natürlich bei der Ausbeutebestimmung auf alle Fälle unterbleiben, weil man sonst zu Resultaten gelangen würde, die mit jenen im Fabriksbetriebe absolut nicht übereinstimmen. Man nimmt die Probedestillation aus einem gusseisernen Destillirkessel vor und verwendet 2 l Oel zu derselben. Mittels zweier Thermometer liest man gleichzeitig sowohl die Temperatur des Oeles, als auch die Dampftemperatur ab und theilt das Destillat dem Volumen nach in 20 gleiche Fractionen. Es kann unter Umständen, besonders wenn ein sehr schweres Material für die Schmierölbereitung vorliegt, mit Zuhilfenahme von überhitztem Wasserdampf verarbeitet werden.

Zur Bestimmung des Schwefels im Erdöl behandelt F. Heusler (Z. angew. 1895, *285) die Verbrennungsproducte mit Kaliumpermanganat, ähnlich wie F. Fischer (Handbuch der chemischen Technologie, 14. Aufl. S. 115) die Schwefelbestimmung im Leuchtgas ausführt.

Einheitliche Untersuchungsverfahren in der Erdölindustrie empfiehlt auch L. Gans (Chem. Rev. 1895 Nr. 28).

Geheimmittel in der Erdölindustrie bespricht R. Kissling (Dingl., Sonderabdr.). Darnach besteht das „Petroleumreinigungspulver von Heinr. Josef“ vorwiegend aus entwässertem unreinen Glaubersalz, während ein anderes „Mehr Licht“ hauptsächlich Soda enthält. Das neuerdings mit grosser Reclame eingeführte „Petrolith“ der Firma Schewe & Cp. in Köln, welches übrigens zur Irreführung der untersuchenden Chemiker bald so, bald anders hergestellt wird, enthält Soda, Kochsalz, Glaubersalz, Alaun, Nitronaphtalin, Campher u. s. w., und zwar sind 30 bis 35 Proc. organische und 65 bis 70 Proc. mineralische Bestandtheile vorhanden. Der reelle Verkaufswerth beträgt höchstens 10 Pf., der Preis 80 Pf. Nach der Reclameschrift sollen dem Petrolith folgende Eigenschaften zukommen: 1) soll es die Leuchtkraft erhöhen, 2) ein ruhiges, weisses, reines Licht geben, 3) eine bedeutende Ersparniss an Erdöl ermöglichen, 4) das Schwitzen der Lampen aufheben, 5) das Russen derselben verhindern, 6) den „üblen“ Geruch des Erdöls verdecken, 7) die Explosionsgefahr beseitigen und 8) die Wärmeproduction fast ganz unterdrücken. Nach bez. Versuchen hatte das mit Petrolith versetzte Erdöl genau den gleichen Entflammungspunkt, ist also genau so explosionsgefährlich wie ein ohne Petrolithzusatz gelassenes Erdöl der nämlichen Herkunft. Unter besonders günstigen Bedingungen wurden von dem ersteren Erdöl (mit Petrolith) 443 g, von dem letzteren (ohne Petrolith) 453 g in der Stunde verbraucht, um die Lichtstärke von 100 Normalkerzen zu erzeugen. Das sind so geringe Unterschiede, dass sie praktisch nicht in Betracht kommen. Der Camphergehalt des Petroliths mag eine kleine Erhöhung der Leuchtkraft herbeiführen, aber aus diesem Grunde letzteres zu verwenden, würde eine unsinnige Verschwendung bedeuten. Die auf dem Prospecte sich findende Bemerkung, dass „die Salze des Petroliths vom Erdöl resorbirt, und durch die Capillaren des Dochtes zum Glühen gebracht“ würden, ist natürlich nichts als sinnloses Gerede, denn erstens sind die Salze völlig unlöslich im Erdöl, können also auch nicht in den Docht dringen, und zweitens würden sie, wenn sie in den Docht gelangten, an der Dochtmündung ausgeschieden werden und die Lampe zum Ver-

löschen bringen. Jeder Sachverständige weiss ja, wie wichtig es für die Brennfähigkeit des Erdöls ist, dass sein Gehalt an Mineralbestandtheilen ein verschwindend geringer sei. Bedauerlich ist es nun, dass sich drei Chemiker (Dr. Scholz in Köln, Dr. Kaysser, vereidigter Gerichts- und Sanitätschemiker in Dortmund, und Max Bendig, Chemiker in Köln) haben bereit finden lassen, das Petrolith günstig zu begutachten. Dr. Scholz, der am Schlusse seines wunderlichen Gutachtens versichert, dass er die „Untersuchungen nach bestem Wissen unter Zugrundelegung der neuesten und besten Methoden ausgeführt“ habe, und „deren Richtigkeit bescheinigt“, kommt zu dem Ergebniss, dass „der Entflammungspunkt des mit einer gewissen Menge Petrolith versetzten Erdöls verschiedenen Ursprungs durchaus innerhalb der Grenzen der vom deutschen Reichsgesundheitsamt festgesetzten Zahlen liege“, unterlässt aber hinzuzufügen, dass dies vor dem Petrolithzusatz auch schon der Fall gewesen sei. Sieht das nicht einer absichtlichen Irreführung verzweifelt ähnlich [1]? Dr. Kaysser hat herausgerechnet, dass das Petrolith die Leuchtkraft um das 1,09fache erhöhe und eine Ersparniss an Erdöl von 25 Proc. bewirke. Soll man diese Zahlen wirklich ernst nehmen, so kann die Sache nur so erklärt werden, dass bei der Leuchtkraftbestimmung nicht der Oelverbrauch und bei der Bestimmung des Oelverbrauches nicht die Leuchtkraft bestimmt wurde. In anologer Weise scheint auch Max Bendig bei seinen Versuchen verfahren zu sein. Dagegen hüten sich die beiden letztgenannten Chemiker, über den wichtigsten Punkt, die Erhöhung des Entflammungspunktes durch Petrolithzusatz, irgend ein Wort zu sagen, weil sie sonst bescheinigen müssten, dass in dieser Beziehung das Petrolith nicht die geringste Wirkung äussert, dass also die Behauptung der Firma Schewe & Cp., Petrolith beseitige die Explosionsgefahr, auf Unwahrheit beruhe! Und wie denken sich denn die drei Chemiker eigentlich die durch Erhöhung der Leuchtkraft und Erniedrigung des Erdölverbrauchs herbeizuführende grosse Ersparniss? Nach der Vorschrift soll man alle 4 Wochen 6,5 g (= $^1/_4$ Schachtelinhalt) Petrolith in den Lampenbehälter geben. In dieser Zeit verbraucht eine 12‴-Brenner-Lampe bei einer 5stündigen täglichen Brennzeit etwa 5.40.28 = 5600 g = etwa 7 *l* Erdöl. Da nun vom Petrolith nur etwa 20 Proc. im Erdöl löslich sind, so würde 1 *l* Erdöl höchstens 0,2 g Petrolith enthalten. Dass eine solch winzige Menge auch nicht annähernd die angegebene Wirkung äussern kann, muss doch wohl jedem einleuchten.

Erdwachs ist beim Dorfe Wolycza an der ungarischen Grenze aufgefunden.

Zur Reinigung von Erdwachs wird dasselbe nach Lindner & Merz (D.R.P. Nr. 83971) geschmolzen mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure in einen Schleuderapparat einfliessen gelassen. 1. Aus einem Gefäss fliesst geschmolzenes und bis 120° erhitztes Erdwachs, aus einem zweiten concentrirte Schwefelsäure (etwa 10 Proc.) gleichzeitig in die Mischcentrifuge, aus welcher die Emulsion sofort, ein heizbares Gefäss durchfliessend, in die Scheidecentrifuge fliesst. Diese trennt die Masse nach dem specifischen Gewicht in eine schwerere theerartige, aus Schwefelsäureharzen bestehende, und eine leichtere Flüssigkeit, den von

---

1) Neuerdings hat Dr. Scholz ein Gutachten abgegeben, laut welchem ein Zusatz von 5 Proc. Petrolith den Entflammungspunkt des Kaiseröls von 54 auf 60°, denjenigen des gewöhnlichen Erdöls von 27 auf 32° erhöhen soll. C. Engler hat Veranlassung genommen, die Scholz'schen Versuche zu wiederholen, und gefunden, dass beim Schütteln von 5 Proc. Petrolith mit Erdöl in einer verschlossenen Flasche beim Kaiseröl eine Erhöhung des Entflammungspunktes um 0,5°, beim gewöhnlichen Erdöl um 1° stattfand. Das Nämliche trat aber auch ein, wenn das Erdöl ohne Petrolithzusatz eben so lange geschüttelt wurde.

der Schwefelsäure und von seinen Verunreinigungen (Asphalt) zum grössten Theile befreiten Ozokerit. Nöthigenfalls wird der letztere noch einmal, etwa mit 5 Proc. Schwefelsäure, emulgirt und wieder wie oben getrennt. — 2. Auf 160 bis 200° erhitztes Erdwachs fliesst gleichzeitig mit 10 bis 15 Proc. Schwefelsäure durch die Mischcentrifuge in einen Kessel, in welchem die Emulsion so lange bei der Temperatur von 160 bis 200° erhalten wird, bis die Schwefelsäure vollständig zerstört und die entwickelte schweflige Säure ausgetrieben ist. Der Asphalt scheidet sich hierbei als feste kohlige Masse in Brocken ab. — 3. Die nach Beispiel 1 bereitete zweite Emulsion wird nicht zum zweiten Mal separirt, sondern nach Beispiel 2 bis zur Abtreibung der Schwefelsäure erhitzt. In allen drei Fällen wird das erhaltene Erdwachs der weiteren bekannten Behandlung mit Entfärbungspulvern u. s. w. zugeführt.

Ceresinindustrie. Als Fortschritt bezeichnet B. Lach (Chemzg. 1894, 1889) die fast ausschliessliche Verwendung 66° Schwefelsäure, statt rauchender, und die Beseitigung der hydraulischen Warmpressen. Statt dessen verwendet man jetzt Filterpressen, welche direct mit dem Säurekessel verbunden sind. Die Pumpe saugt das Wachs aus dem Kessel und drückt es durch die Filterpresse. Als filtrirende Einlage wird Segeltuch oder selbst Jute verwendet. Die Filtration geht rasch vor sich; die Rückstände sind trocken und leicht extrahirbar. Das Reinfiltriren des Wachses wird nicht mehr auf den sog. „Filtertischen“ über Filterpapier vorgenommen, sondern geschieht ebenfalls durch Filterpressen mit geeigneter Einlage aus Baumwolltuch oder Flanell. Das Rühren in dem Säurekessel geschieht fast ausschliesslich mittels mechanischer Rührwerke; von dem Mischen mittels eingepresster Luft ist man fast ganz abgekommen. Allgemein wurde der Zusatz von Paraffin bezw. gelben amerikanischen Schuppen betrieben. Neu in dem Zusetzen von Paraffinschuppen ist das Verfahren, dass man die Schuppen besonders reinigt und dann dem fertigen Wachse zusetzt, während man früher Erdwachs und Schuppen zusammen raffinirte. Der Harzzusatz hat nur insofern eine Neuerung gefunden, als man heute ein eigens präparirtes, sehr sprödes, geruchloses Harz statt Colophonium zusetzt. — Zum Färben des Wachses benutzt man nur noch die als sog. „Sudanfarben“ in dem Handel vorkommenden fettlöslichen Anilinpräparate. Dieselben werden je nach erforderlicher Farbe in sehr geringer Menge dem fertig filtrirten, heissen Wachse zugesetzt, worin sie sich augenblicklich und vollständig lösen; die Färbung ist eine feurige, nahezu lichtechte. — Die allgemeine Verwendung des Ceresins hat bedeutend zugenommen, so z. B. zur Vaselinfabrikation, als Schlichtematerial für Spinnereien und Webereien, für Patronen- und Torpedofabrikation u. dgl. Der Hauptabsatz jedoch, die Kirchenkerzen- und die Wachszündhölzchenfabrikation, ging stark zurück, indem hierin das Paraffin stark in Concurrenz trat. Als Bezugsquelle für das Erdwachs ist einzig noch Galizien zu nennen.

Die Theerschwelerei Concordia bei Nachterstedt wurde nach Pröpper (Z. angew. 1895, 280) im J. 1883 erbaut; sie enthält 32 Schwelcylinder von 8 m Höhe und 1,5 m lichter Weite. Dieselben sind bis auf den letzten oberen Meter, der aus Eisen besteht, ganz aus Scharmotteformsteinen erbaut und enthalten im Innern je 45 St. jalousieartig übereinandergesetzte gusseiserne Glocken. In dem zwischen Glocken und Mantel bleibenden 15 cm weiten Schwelraum schurren die oben aufgegebenen Kohlen schwelend und langsam nach unten, wo sie durch Sicherheitsabzug in untergeschobene Wagen als Koks abgezogen werden. Dieser letztere wird in einem kleinen Wellblechhäuschen abgelöscht und dient dann als Grudekoks, das jetzige Hauptproduct der Braunkohlenschwelerei. — Die aus der Kohle destillirten Theergase entweichen in die Glocken, aus denen sie abgezogen und in eine ausgedehnte schmiedeeiserne Luftcondensation mit möglichst grosser Oberfläche gedrückt werden. Der hier verdichtete Theer wird an die Paraffinfabrik abgegeben, während die Gase als Heizmittel für die Schwelcylinder dienen, so dass nur für den vierten Theil der aufgestellten Cylinder die directe Kohlenfeuerung nöthig ist. 1894 wurden 536 600 hl Kohle verschwelt unter Aufwand von 59 600 hl Kohle zum Cylinderfeuern und 37 500 hl Kohle zum Kesselfeuern, und es wurden daraus dargestellt 20 740 hk Theer vom spec. Gew. 0,865 und 141 500 hk Grudekoks, das ist auf 1 hl Kohle 3,89 hk Theer und 26,4 k Koks. — Der gewonnene Theer wird weiter durch Destillation in 8 gusseisernen Blasen von je 3000 k Inhalt in Paraffin und Oele zerlegt. Es destilliren zunächst die Oele und zwar so lange, als ein Tropfen des Destillats auf Eis nicht erstarrt; sobald letzteres eintritt, beginnt die Destillation des Paraffins, welches für sich aufgefangen und in Hülsen gefüllt wird, in denen es 8 Tage zur Krystallisation ruhig stehen bleibt. Darauf werden die Paraffinschuppen vom Oel durch Pressen in Filterpressen getrennt, das Oel geht zurück zur Destillation, die Schuppen werden in hydraulischen Pressen fast ölfrei gepresst, darauf geschmolzen und mit Photogen zum Weglösen der dunkel gefärbten Oele versetzt. Nach dem Abkühlen und Krystallisiren wird das Paraffin einem hydraulischen Drucke von 150 bis 300 Atm. je nach dem Schmelzpunkt ausgesetzt. Dieses Reinigungsverfahren wird je nach Bedarf wiederholt und schliesslich werden die fast weissen Presskuchen von Neuem geschmolzen, mit directem Dampf 10 bis 12 Stunden geblasen, um das Photogen zu verjagen, mit Kohle entfärbt und filtrirt. Das Filtrat wird in Blechformen gegossen, hierin erstarren gelassen, abgeputzt und verpackt. — Die bei der Destillation zuerst gewonnenen Oele werden im Mischhause durch Behandeln mit Schwefelsäure und Natronlauge von Kreosot und Brandharzen gereinigt und sodann durch fractionirte Destillation getrennt; man gewinnt auf die Weise Photogen, Solaröl, Gelböl, Putzöl und in der Hauptsache das Gasöl, welches z. B. im Eisenbahnbetrieb zur Beleuchtung der Wagen, ferner zur Bereitung von Schmieröl und zur Darstellung von feinem Russ dient. 1894 wurden in Nachterstedt 12 900 hk Theer unter Verbrauch von 76 300 hl Kohle, 150 hk

Schwefelsäure, 170 hk Aetznatron und 50 hk Entfärbungspulver verarbeitet und daraus in der Hauptsache gewonnen 6800 hk Gasöl = 52,8 Proc., 680 hk Weichparaffin 40 bis 50° = 5,3 Proc. und 1125 hk Hartparaffin = 8,8 Proc.

Leuchtgas.

Retortenlademaschinen bringen J. Webster (D. R. P. Nr. 75562), — W. Arrol und W. Foulis (D. R. P. Nr. 77379). — Vorrichtung zum Beschicken geneigtliegender Retorten von C. Hoppe (D. R. P. Nr. 80972).

Oefen mit schiefliegenden Retorten. Nach J. Hasse (J. Gasbel. 1895, 529) sind diese Oefen bei der Dresdener Anlage (vgl. J. 1892, 51) leistungsfähiger als die gewöhnlichen. Im Durchschnitt wurden auf einen 9er Ofen 108 hk Kohlen (oberschlesische und Zwickauer Würfelkohle) in 24 Stunden eingetragen und aus diesen 3240 cbm Gas erzeugt; die Ausbeute einer Retorte stellte sich hiernach auf 360 cbm in 24 Stunden, die Gasausbeute aus 100 k Kohlen auf 30 cbm. Auf einen 9er Ofen mit wagerechten Retorten werden dagegen durchschnittlich nur 81 hk Kohlen in 24 Stunden eingetragen, welche 2430 cbm Gas erzeugen; die Mehrerzeugung eines Ofens mit geneigten Retorten betrug also durchschnittlich 810 cbm in 24 Stunden. Die Arbeitslöhne für den Ofenbetrieb stellen sich beim Betriebe von 4 Oefen in 24 Stunden auf 28 Mk. bei 12960 cbm Gaserzeugung, daher für 100 cbm Gas auf 21,5 Pf., gegen 42 Pf. bei wagerechten Retorten. Für 10 hk Kohlen einzutragen berechnen sich die Löhne bei geneigten Retorten auf 64 Pf., bei wagerechten Retorten auf 125 Pf. Es entspricht dies auch den Angaben anderer Gaswerke, welche Oefen mit geneigten Retorten im Betrieb haben, so z. B. des Gaswerkes Wien-Erdberg. Durch diese grössere Leistung der Oefen und durch die Ersparniss an Löhnen werden die höheren Anlagekosten der Oefen mit schrägliegenden Retorten, welche etwa $^1/_3$ mehr betragen als bei wagerechten Retorten, in kurzer Zeit ausgeglichen, es treten sogar ganz beträchtliche Ersparnisse an fortlaufenden Betriebskosten, durch Verminderung der Ofenzahl und des Flächenraumes der Ofenhäuser ein.

Bau- und Betriebskosten von Retorten-Generatoröfen in England bespricht Chester (J. Gasbel. 1895, 135).

Zur Herstellung von Leuchtgas aus Staubkohle lässt A. Friedeberg (D. R. P. Nr. 81954) Staubkohle in eine von aussen geheizte Retorte durch eine an der oberen Decke derselben angebrachte Zuführvorrichtung ununterbrochen eintreten. Das sich zu einer Staubwolke fein vertheilende Material durchläuft den heissen Theil der Retorte, entgast hier augenblicklich und lässt den Koks, welcher in der Hitze zu einer zusammenhängenden Masse wieder zusammenfrittet, auf den Boden der Retorte fallen, während die Gase durch ein Rohr zu weiterer Verarbeitung fortgeführt werden.

Grössenverhältnisse von Betriebsapparaten in Gasanstalten. Beisner gibt folgende Normalzahlen, welche sich in den Berliner Gasanstalten bewährt haben:

Retortenöfen. Bei schlesischen Kohlen 250 cbm pro 24 Stunden, und 15 Proc. Reserveöfen; wenn in einer der 4 oder 5 Anstalten ein Ofensystem wegen Erneuerungsbau u. s. w. einen Winter hindurch ausfällt, so kann man ausnahmsweise 10 Proc. Reserveöfen gelten lassen.

Condensatoren. In minimo 12 qm Kühlfläche für 1000 cbm Gasproduction in 24 Stunden; in fertig ausgebauten Anstalten normal 15 qm. Bei der Berliner Construction, Cylinder mit 1,30 m Durchmesser, 8,8 m hoch mit 11 Kühlröhren von 105 mm Durchmesser, gibt der äussere Mantel nebst dem Verbindungsrohr zum nächsten Cylinder nahezu dieselben Quadratmeter Luftkühlfläche, wie die inneren Röhren an Wasserkühlfläche geben.

Scrubber, mit hölzernen Horden belegt. In minimo 5 cbm Raum für 1000 cbm Gasproduction und in fertig ausgebauten Anstalten bis 6,0 cbm.

Exhaustoren. Eine Maschine in jeder Anstalt als Reserve.

Reiniger. 4 Horden mit Rasenerz; normal 260 cbm Gasproduction in 24 Stunden auf 1 qm Kastengrundfläche bei Systemen à 4 Kästen, alle 4 Kästen gerechnet; im Nothfalle einen Winter hindurch bei guter, noch nicht alter Reinigungsmasse bis zu 300 cbm Gasproduction auf 1 qm Fläche der 4 Kästen zusammen.

Vorreiniger, 4 bis 6 Horden mit Sägespähnen, auf je 4 Reiniger einen Vorreiniger von derselben Grundrissfläche.

Gasreinigung. Nach P. Suckow (D. R. P. Nr. 79 064) wird das Gas über feinkörnige (pulverige) Reinigungsmasse geleitet, welche auf Platten ausgebreitet ist, von denen sie durch abwechselnd nach rechts und links schrägstehende, gezahnte Flügelpaare entweder von innen nach aussen oder von aussen nach innen bewegt, gefurcht und schliesslich auf die nächstfolgende Platte abgeschoben wird, bis sie abgenutzt in einen Abfalltrichter gelangt.

Gasreinigungsmasse von Th. Grothe (D. R. P. Nr. 78 898) besteht aus einer Mischung des bei der elektromagnetischen Aufbereitung als Nebenproduct gewonnenen Magneteisens und Zinkoxyds mit dem beim Verzinken als Abfallproduct entstehenden Eisenchlorür.

Scrubber. Nach J. Götz (D. R. P. Nr. 77 538) sollen Wellblechstreifen mit dazwischengefügten glatten Blechstreifen senkrecht nebeneinander angeordnet werden, behufs Erzeugung einer grossen Absorptionsfläche und einer starren Construction mit unveränderlichen gleichen Zwischenräumen.

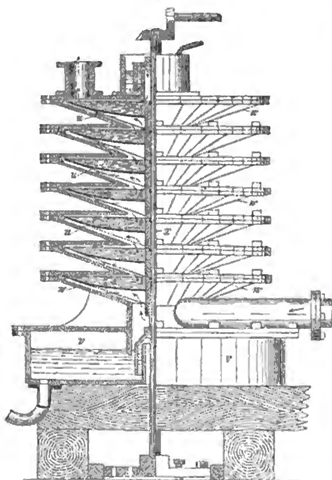
Holzhorde für Gasreiniger von G. Zschocke (D. R. P. Nr. 75 267) hat durchlöcherte Hordenstäbe.

Zur Bespülung von Scrubbereinlagen verwendet Rich. Fleischhauer (D. R. P. Nr. 76 959) zeitweise eingeführten Wasserstrahl.

Gasreiniger von Em. Fleischhauer (D. R. P. Nr. 83 094) ist gekennzeichnet durch die Anordnung von staffelweise über einem Sammelgefäss v (Fig. 8 S. 48) liegenden conischen Condensationstellern w, in welchen mit Wasser gefüllte Vortheilschalen u kreisen. Diese sind auf einer in der Höhenrichtung verstellbaren Mittelwelle befestigt, um die Zwischenräume zwischen den Wandungen der Teller w und den Schalen u.

je nach der Menge des hindurchströmenden Gases zu verengen oder zu erweitern. Durch die Form der Condensirteller wird der aussen abkühlenden Luft eine grosse Oberfläche dargeboten. Dies bewirkt im Verein mit der inneren, gleichmässigen Abspülung der in geringem Abstand einander gegenüberstehenden Mäntel eine verstärkte Oberflächencondensation, welche noch dadurch begünstigt wird, dass das unten in den Apparat eingeführte und in demselben aufsteigende Gas in einer dünnen Schicht ausgebreitet und gezwungen wird, unter Abgabe seines Ammoniakgehaltes sich an den Wasseroberflächen zu reiben.

Fig. 8.



Gasreinigung. Nach V. O. Keller (Gastechn. 23, 268) hat die Reinigungsmasse Einfluss auf den Naphtalingehalt des Leuchtgases.

Wiederbelebung von Reinigungsmasse. Dexter (J. Gasbel. 1895, 135) führt aus, dass unter sonst gleichbleibenden Umständen die vom Gas aus der Reinigungsmasse fortgeführte Wassermenge direct von der Höhe des Luftzusatzes und von der Aufnahmsfähigkeit der Masse für Schwefelwasserstoff abhängt. Wenn z. B. das Gas im Winter einen Scrubber mit 10° verlässt und hierauf in einen mit Luftzusatz betriebenen Reiniger tritt, dessen Temperatur vielleicht 21° beträgt, so ist seine Aufnahmsfähigkeit für Wasser um das Doppelte erhöht. Diese Verhältnisse veranlassten, die Beimischung von Dampf zum Gase unmittelbar vor den Reinigern zu versuchen. Im Sommer stieg die Betriebsdauer eines Kastens bei einem Luftzusatz von 2 Proc. durch die Anwendung des Dampfes im Verhältniss von 3 : 7. Im Winter, als nur 0,8 Proc. Luft zugesetzt wurden, stieg das Verhältniss bei Anwendung von Dampf von 1 auf 3. Die weiteren Vortheile, welche dabei erzielt wurden, waren: 1. Durch den Dampf wurde die zur Wirksamkeit der Masse nöthige Feuchtigkeit geliefert; 2. der Sauerstoff der dem Gase beigemischten Luft scheint unter der Mitwirkung von Feuchtigkeit viel mehr Wirksamkeit zu besitzen; 3. der hohe Druck, welcher durch das Erhärten der Masse veranlasst war, hörte auf. Der Dampf verhütet die Erhärtung der Masse und das Sägemehl lockert dieselbe durch die Feuch-

tigkeit; 4. die höhere Temperatur des feucht eintretenden Gases ist der Oxydation wie überhaupt den chemischen Reactionen sehr günstig; 5. diese Temperaturerhöhung ist namentlich im Winter sehr günstig, indem sie die sonst kalte Masse reactionsfähiger macht und so die Dauer eines Kastens erhöht. Die folgende Zusammenstellung enthält die verschiedenen Resultate:

Halbjahr	Art der Reinigung	Materialkosten und Löhne für 100 cbm Gas	Bemerkungen
Juni 1890	ohne Luftzusatz u. ohne Dampf	21 Pf.	
Dec. „	„ „ „ „ „	24 „	
Juni 1891	$1^1/_2$ bis 2 Proc. Luft	12,9 „	Die Masse wurde hart.
Dec. „	$1^1/_2$ bis 2 Proc. Luft mit Dampf	7,2 „	Keine Anstände.
Juni 1892	0,8 Proc. Luft mit Dampf	6,6 „	Die Masse enthielt 30 bis 40 Proc. Schwefel.
Dec. „	1 „ „ „ „	9,0 „	
Juni 1893	1 „ „ „ „	11,4 „	Die ausgebrauchte Masse enthielt feucht 65 Proc. Schwefel.
Dec. „	0,8 „ „ „ „	2,1 „	Neue Masse.
Juni 1894	desgl.	—	Die Kosten dürften 3 Pf. für 100 cbm nicht übersteigen.

Eine im Juni 1893 untersuchte Probe ergab:

Mittel von 3 Analysen.	(feuchte Masse)
Schwefel	65,2 Proc.
Wasser	5,8 „
Theer und Cyanide .	4,0 „
Ammoniaksalze . . .	12,4 „
Rest	12,6 „

Diese Analyse zeigt, dass von der ursprünglichen Masse nur 12,6 Proc. vorhanden waren; es hat also 1 t neues Material, welche sonst nur etwa 2 t ausgebrauchte Masse liefert, hier das 4fache ergeben. Es war überraschend, dass die Analyse so wenig Wasser ergab, dies ist eine Bestätigung der Annahme, dass der im Gas vorhandene und der sich im Kasten bildende Wasserdampf nicht in der Masse bleibt, sondern ausgetrieben wird. Bei der neuen Füllung der Reinigerkästen wurden auf 4 Th. neuer Masse 1 Th. Sägemehl zugesetzt. Die Zusammensetzung der Masse war:

Eisenoxydhydrat	70 Proc.
in Salzsäure Unlösliches .	4 „
Sägemehl	16 „
Wasser	10 „

Nach dem ersten Oeffnen des Kastens hatte die Masse 33 Proc. Schwefel aufgenommen. Die grösste Production in 24 Stunden war rund 10 000 cbm. Die Reiniger, 4 an Zahl, hatten 7 m auf 3,5 m Länge und

Breite und fassten in 2 Lagen 12 t Material pro Kasten. Vor der Eisenreinigung waren kühlerartige doppelwandige Cylinder aufgestellt, in welche der Dampf eingeblasen wurde und sich mit dem Gase vermischte. Die Menge des Dampfes wurde nach der Temperatur des ersten Kastens geregelt und schwankte zwischen 45 bis 113 *l* Dampf für 1 t entgaster Kohle. Die Dampfmischung geschieht möglichst nahe vor dem Reinigerkasten, damit er sich vorher nicht wieder condensirt. Der Luftzusatz zum Gase wird durch ein Gebläse bewirkt, welches die Luft durch eine zur Messung dienende Gasuhr in die Gasleitung einbläst. Der den Dampfmischapparaten zunächst stehende Reinigungskasten, welcher 12 t Masse fasste, hat 355 000 cbm Gas von einem Schwefelwasserstoffgehalt von 17 g in 1 cbm gereinigt. Würde alles Eisen in der Masse in Schwefeleisen übergeführt, so entspräche dies nur einer Gasmenge von 284 000 cbm. Die beigemischte Sauerstoffmenge betrug bei 0,8 Proc. Luftzusatz 568 cbm.

Trocknen von Leuchtgas mittels Schwefelsäure. Nach der Deutschen Continental-Gas-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 77 530) dient als Trocknungsmittel Schwefelsäure, deren spec. Gewicht nicht höher als etwa 1,691 und nicht niedriger als etwa 1,615, d. h. nicht so hoch ist, um die Leuchtkraft des Gases merklich zu schädigen, aber hoch genug, um noch eine merkliche Wasseraufnahme eintreten zu lassen.

Cyan in der Leuchtgasfabrikation. Nach G. Perthuis (J. gaz. 1895, 219) enthält das Gas Cyanwasserstoff und Rhodanwasserstoff. Im Eisenoxydreiniger entsteht Berlinerblau und bei überschüssigem Ammoniumcyanid Ammoniumferrocyanid: $FeCy_2 + 4\,NH_4Cy = FeCy_6(NH_4)_4$. Wird Reinigungsmasse mit Wasser gewaschen, so geht diese lösliche Cyanverbindung verloren, man soll sie daher mit Kalk behandeln, dann waschen und aus der Lösung das Ammoniak destilliren.

Waschen von Leuchtgas bespricht L. T. Wright (Am. Manuf. 57, 85); die Angaben sind nach den abscheulichen englischen Einheiten gemacht.

Drehschieber für Gasleitungen von J. Gareis (D. R. P. Nr. 81 480). — Absperrvorrichtung für Gasleitungen von J. Kleine und F. Lindner (D. R. P. Nr. 78 105).

Führungsgerüst für Gasometerglocken von A. Klönne (D. R. P. Nr. 78 457). — Gasbehälterglocken und ihre Führungen bespricht M. Niemann (J. Gasbel. 1895, 209).

Verwendung von Chlormagnesium zur Füllung von Gasmessern ist nach Ehlert, Bessin und Kunath (J. Gasbel. 1895, 660) unvortheilhaft, weil die Gasmesser zerstört werden.

Einfrieren von Gasleitungen vermeidet man nach Bueb (Z. angew. 1895, 623) durch Einführen von Spiritusdampf.

Theervergasung empfiehlt Ellery (J. Gasbel. 1895, 117). Es wurde eine ⌓ förmige Eisenretorte 45 × 35 cm und 2,74 m lang verwendet. Die Retorte war nach rückwärts geneigt, so dass sie ein Gefälle nach rückwärts um ungefähr 75 cm hat. Das Steigrohr war

ursprünglich mit einem Tauchrohre verbunden, welches den Wasserverschluss bildete. Später arbeitete man ohne Tauchung und regelte den Druck in der Retorte mit einem Regler, welcher mit dem Gassauger in Verbindung stand. Als Mittel von zahlreichen Versuchen kann man annehmen, dass 1 t guter Theer mindestens 450 cbm Gas von 15 Kerzen liefert; ausserdem liefert er noch Koks und Gaswasser. Nachstehende Berechnung beruht auf den gewonnenen Versuchsresultaten:

450 cbm Gas à 2,7 Pf. für 1 cbm	= 12 Mk.
Ammoniak	= 1 „
5 hk Koks	= 8 „
	21 Mk.

Der gegenwärtige Marktwerth des Theers beträgt etwa 15 Mk. für 1 t, während er bei der Vergasung einen Erlös von 21 Mk. sichert, so dass hierbei eine Differenz von 6 Mk. für 1 t Theer zu Gunsten der Theervergasung verbleibt.

Zur Herstellung von Oelgas. Nach E. Tatham (D. R. P. Nr. 83 383) sollen die condensirbaren Bestandtheile des Oelgases fractionirt aufgefangen und zu weiterer Vergasung, ihrem Verflüchtigungspunkte möglichst entsprechend, verschieden hohen, von einer gemeinsamen Wärmequelle erzeugten Temperaturen ausgesetzt werden. Der Apparat besteht aus einem Retortensystem, bei welchem die oberste Reihe der niedrigsten Heiztemperatur, die darunter liegenden in steigendem Verhältnisse höheren Temperaturen ausgesetzt werden. Das sich in einem Condensator flüssig niederschlagende Product der Destillation aus den Retorten einer Reihe wird der nächst darunter befindlichen, also höherer Temperatur ausgesetzten Reihe zwecks nochmaliger Spaltung seiner Bestandtheile zugeführt.

Aethylen leitete V. B. Lewes (Chem. N. 71, 298) durch erhitzte Röhren; er meint, dass die Zersetzung hauptsächlich durch strahlende Wärme bedingt ist, indem eine vergrösserte Berührungsfläche keine wesentliche Zunahme der Zersetzung verursachte.

Carburirapparat für Leuchtgas. Nach Ch. R. Collins (D. R. P. Nr. 77 380) nimmt der Carburirraum im oberen Theil einen schachbrettartigen Vertheilungseinbau aus Eisen auf, zu dem Zweck, die schädliche Einwirkung der von oben eingespritzten Anreicherungsflüssigkeit auf den im unteren Theil aus Mauerwerk bestehenden Einbau abzuschwächen und dadurch die Dauer des Carburators zu erhöhen.

Gascarburirapparat der Gas Economising Foreign Patents Lin. (D. R. P. Nr. 77 523).

Leuchtgasanreicherung mit Benzol. T. Stenhouse (J. Chemical 1895, 435) fand, dass Benzol vorläufig das geeignetste Material ist, um die Leuchtkraft des Gases zu erhöhen. — W. Irwin (das. 546) bespricht die Anreicherung von Leuchtgas und Wassergas mit Benzol und Pentan.

Benzolcarburation des Leuchtgases. Nach Bueb (Z. angew. 1895, 622) unternahmen die oberschlesischen Kokswerke und

chemischen Fabriken in Gemeinschaft mit der Deutschen Continental-Gas-Gesellschaft vor Jahresfrist auf der Gasanstalt Dessau Versuche in grossem Maassstabe, um festzustellen: 1. In welcher Weise sich das Benzol am zweckmässigsten zur Leuchtgascarburation anwenden lässt. 2. Welche Mengen Benzol zur Aufbesserung von 1 cbm Leuchtgas um 1 Hefnerlicht nothwendig sind. 3. Ob das mit Benzol carburirte Leuchtgas auch bei längerem Transport durch die Gasleitungen der Stadt seine Leuchtkraft beibehält. Die Untersuchungen fielen zur vollsten Zufriedenheit aus und ergaben eine grosse Ueberlegenheit des Benzols über die anderen bisher zur Verwendung gelangten Carburationsmittel. Zunächst wurde festgestellt, dass die Anwendung des Benzols zur Carburation darin zu bestehen hat, dass etwa 90proc. Benzol verdampft und dieser Benzoldampf direct in die Gasleitung vor dem Gasometer eingeleitet wird. Die Mischung des Benzoldampfes mit dem Gase vollzieht sich rasch und gleichmässig. Zur Aufbesserung des Dessauer Leuchtgases um 1 Hefnerlicht für 1 cbm wurden nur 2 g 90proc. Benzol verbraucht. Das um 3 bis 4 Hefnerlichte durch Benzol aufgebesserte Leuchtgas zeigte beim Transport durch eine 4 km lange Gasleitung selbst zur Winterszeit keine grössere Leuchtkraftabnahme als das nicht aufgebesserte Gas.

Carburirtes Wassergas. J. Stelfox (J. Gasbel. 1895, 105) beschreibt die neue Anlage nach Lowe in Belfast. Das Gasmachen geht merkwürdig rasch, es wurden in 2 Perioden von 7 und 8 Minuten im Ganzen 513 cbm Gas gemacht. In einem Zeitabschnitt von 31 Stunden wurden 31 000 cbm Gas von 25 Kerzen Leuchtkraft hergestellt. Der Apparat war für eine Leistung von 21 200 cbm in 24 Stunden garantirt bei einem Verbrauch von 45 Pfd. engl. Koks und 4 Gallons russ. Solaröl für 1000 cbf Gas (= 0,7 k Koks und 0,53 k Oel für 1 cbm Gas). Es wurden 2 Behälter für das Oel benutzt, einer ausserhalb der Fabrik und einer auf der Fabrik, welche zusammen 4373 t Oel fassen, das wiederum für $10^1/_2$ Mill. cbm Wassergas von 20 Kerzen ausreicht und eine Gasproduction aus 45 000 t Gaskohle ersetzt. Das Oel wird in Schiffsladungen von 1930 t (dem Aequivalent an Gas von nahezu 20 000 t Gaskohlen) Inhalt bezogen, und wird eine solche Ladung mittels einer Dampfpumpe in 36 Stunden durch eine eigene Leitung entleert. Zweitens wird bedeutend an Raum gespart, einmal durch den geringen Raum, welchen das Oel gegenüber den Kohlen erfordert und zweitens im Retortenhause selbst, wo die Wassergasanlage kaum $^1/_5$ von dem Raum erfordert, welcher für eine Retortenofenanlage nöthig wäre. Es ist weiter zu berücksichtigen, dass beim Wassergasprocess kein Koks erzeugt wird und deshalb auch kein Platz dafür nöthig ist. Für das Wassergas wird ein Theil des aus dem Leuchtgas gewonnenen Koks verwendet, und man hat es damit in der Hand, Koksansammlungen zu vermeiden und demgemäss den zum Verkauf gelangenden Koks besser zu verwerthen. Man kann die beiden Verfahren derartig zueinander ins Gleichgewicht bringen, dass der gewonnene Koks wieder zur Wassergasbereitung verbraucht wird. Erfahrung ist, dass sich eine Production von 25 Proc. Kohlengas und

75 Proc. Wassergas auf diese Weise ausgleicht, dass kein Koks als Nebenproduct verbleibt. Er nimmt weiter an, dass die Kosten der Wassergasanlage, welche das Gas unmittelbar zum Verbrauch, also ohne Aufspeicherung liefert, mehr als zweimal die Kosten eines sonst hierfür erforderlichen Gasbehälters ersparen lässt; auch ist hiermit eine weitere Ersparniss an Platz verbunden. — Die Wassergasanlage erfordert ferner einen verhältnissmässig geringen Kapitalaufwand. Eine vollständige Anlage für täglich 56 630 cbm Production kostet einschliesslich aller Maschinen, Kessel, Gebäude, Anlage, Kamine, Theerbehälter, Wäscher u. dgl. 250 000 Mk. Ein neues Retortenhaus für die gleiche Gasmenge einschliesslich Zieh- und Lademaschinen wurde früher in Belfast zu 560 000 Mk. hergestellt, wozu man zum Vergleich noch die Kosten der Kessel und Scrubber rechnen muss, so dass sich bei der Wassergasanlage eine Ersparniss von mindestens 300 000 Mk. auf obige Gasproduction ergibt, welche jährlich 12 000 Mk. Zinsen entspricht. Angenommen, der Apparat arbeitet während 180 Tagen voll, so können mit demselben 10,2 Mill. cbm Gas im Jahre hergestellt werden, so dass obige Ersparniss von 12 000 Mk. für 100 cbm Gas 11 Pf. zu Gunsten des Wassergases ausmacht. Weiter darf die Ersparniss am Kohlenvorrath nicht übersehen werden. Rechnet man, dass ein Kohlenvorrath von 3 Wintermonaten erforderlich ist, so würde für eine Production wie oben zur Beschaffung des Oels 36 000 Mk., für Kohlen aber mindestens 360 000 Mk. erforderlich sein, woraus sich eine Ersparniss, mit 4 Proc. verzinst, berechnet von 12,6 Pf. für 100 cbm Gas. Rechnet man hierzu noch die geringeren Kosten an Platz für die Wassergasanlage, so ergibt sich im Ganzen mindestens eine Ersparniss von 30 Pf. für 100 cbm Gas. Ein bedeutender Vorzug der Wassergasanlage ist die Geschwindigkeit, mit welcher sie auf die Höhe der Leistung gebracht und auch wieder abgestellt werden kann. In 4 Stunden ist man mit der neuen Anlage schon im Stande, täglich 22 700 cbm Gas zu machen, und noch rascher ist dieselbe wieder ausser Betrieb zu setzen. Die Leuchtkraft des carburirten Wassergases ist eine völlig regelmässige, da man es durch den Oelzulauf genau in der Hand hat, dieselbe zu regeln. Man kann ebensogut 18 Kerzengas wie 30 Kerzengas machen. — Angenommen, dass 100 cbm gewöhnliches 17 Kerzengas aus Gaskohlen mit etwas Cannelzusatz zum Preise von etwa 3,97 Mk. hergestellt werden können, so kostet jede Kerze Aufbesserung bei der Verwendung von Cannel wenigstens 50 Pf., so dass die Kosten von 100 cbm 24 Kerzengas sich um 3,50 Mk. erhöhen. Dieselbe Wirkung kann durch Wassergas mit einem Aufwand von 13 k Oel für 100 cbm Gas erreicht werden, welche 74,3 Pf. kosten. Mit der Benutzung von Wassergas ist auch die Erzielung einer höheren Leuchtkraft des Gases leicht ermöglicht. Die Nothwendigkeit, die Kohlensäure im Gase, welche die Leuchtkraft um etwa 2 Kerzen verringert, durch die Kalkreinigung zu entfernen, ist bei Wassergas nicht vorhanden; der Verlust an Leuchtkraft durch die Kohlensäure kann durch Zusatz von etwas mehr Oel leicht ausgeglichen werden; unter Umständen spielen diese 2 Kerzen

überhaupt keine Rolle mehr, wenn das Wassergas an und für sich schon eine Leuchtkraft von 24 Kerzen besitzt. Die verunreinigenden Bestandtheile des Wassergases bestehen überhaupt nur aus einer Spur von Schwefelwasserstoff und etwas Kohlensäure, deren Einfluss durch das Oel ausgeglichen wird. — Die Ersparniss an Arbeitslöhnen ist sehr gross. Beim Wassergasbetrieb sind zur Darstellung von täglich 170 000 cbm 20 bis 24 Arbeiter nöthig, und kann ein Arbeiter 7000 bis 8500 cbm täglich (bei nur 8stündiger Tagschicht) leisten. Um diese Gasmenge aus Steinkohlen zu gewinnen, brauchte Stelfox im letzten Jahre 340 Retortenarbeiter. Ein fleissiger Arbeiter kann auch 2 Wassergasapparate bedienen und somit das Doppelte leisten; die Arbeit ist eine verhältnissmässig leichte und für eine 12stündige Arbeitsschicht keineswegs zu ermüdende. Auf diese Weise ist es leicht möglich, dass 8 Leute bei einer Wassergasanlage zur Herstellung von täglich 170 000 cbm genügen.

Ein Gasbehälter von 42 000 cbm Inhalt war zur Aufnahme des Wassergases bestimmt. Nach jeder Periode des Gasmachens wurde der Oelverbrauch in den Behältern abgelesen. Das Gas wurde jedesmal auf seine Leuchtkraft untersucht. Der verbrauchte Koks ist mit 15 Mk. für 1000 k berechnet, welcher Preis damals für denselben beim Verkauf erzielt worden war. Die Resultate sind:

I. Versuch mit russischem Solaröl.

Dauer 44 Stunden.

Gasproduction	42 698 cbm
Oelverbrauch	22 597 k
Oelverbrauch für 1 cbm Gas	0,53 k
Leuchtkraft (aus 23 Proben)	26 Kerzen
Leuchtkraft für 1 k Oel und 1 cbm	49 „
Oelverbrauch für 1 Kerze und 1 cbm	20 g
Koksverbrauch für den Generator	26 098 k
Koksverbrauch für 1 cbm	0,61 k

Kosten.

22 597 k Oel; 100 k à 5,50 Mk.	1242,83 Mk.
26 098 k Koks; 1000 k à 15 Mk. mit Abzug der Rückstände	373,75 „
Kesselheizung	46,74 „
Löhne	82,41 „
	1745,73 Mk.

Kosten von 100 cbm Wassergas.

Material und Löhne	4,09 Mk.
Wasser	0,03 „
Reinigung	0,15 „
Abnutzung	0,15 „
	4,42 Mk.
Ab für Theer (15 Proc. des Oels)	0,22 „
Netto-Kosten des Gases für 100 cbm	4,20 Mk.

In ähnlicher Weise berechnet sich der Preis des fertigen Gases

nach Versuch II mit dem gleichen Oel auf	3,67 Mk.
„ „ III „ „ „ „ „	3,75 „
„ „ IV „ amerikanischem Oel „	3,85 „
„ „ V „ raff. russisch Kerosen „	3,65 „

Die Schlüsse, welche aus obigen Mittheilungen gezogen werden, sind folgende:

1. Dass Wassergas von 21 Kerzen Leuchtkraft billiger hergestellt werden kann als 17 Kerzengas aus Kohlen und Cannel, und zwar ohne Berücksichtigung der Ersparnisse an Kapital resp. Zinsen, nicht zu reden von den vielerlei Vortheilen, welche sich in Zahlen schwer ausdrücken lassen.

2. Dass die Anreicherung des Wassergases von 17 auf 21 Kerzen und höher zu einem Preise bewerkstelligt werden kann, welcher nicht mehr als 0,10 Pf. für 1 cbm und 1 Kerze beträgt.

Bezüglich der Zusammensetzung des carburirten Wassergases theilt Stelfox folgende Analyse, als das Mittel von 8 Proben, mit:

Kohlensäure	0,0	Proc.
Sauerstoff	0,0	"
Schwere Kohlenwasserstoffe	10,7	"
Kohlenoxyd	31,9	"
Sumpfgas	16,2	"
Wasserstoff	33,7	"
Stickstoff	7,5	"

Acetylen für Gasanstalten. E. Schilling (J. Gasbel. 1895, 242) gibt folgende Berechnung:

Nehmen wir an, es seien 1000 cbm Gas von 16 Kerzen Leuchtkraft herzustellen. Das Leuchtgas (Rohgas) habe 12 Kerzen, das Acetylen (unter gleichen Verhältnissen gemessen) die 15fache Leuchtkraft des aufgebesserten Gases, also 240 Kerzen. Es geben alsdann:

1000 — x cbm Leuchtgas	à 12 Kerzen	: 12000 — 12 x Kerzen
x cbm Acetylen	à 240 "	: 240 x
1000 cbm Gemisch		: 12000 — 12 x + 240 x Kerzen.

Da die Mischung 16 Kerzen geben soll, so muss $\frac{12000 + 228\,x}{1000} = 16$ sein. Hieraus ergibt sich x = 17,5 cbm.

Das Gemisch besteht also aus 982,5 cbm Leuchtgas und 17,5 cbm oder 1,8 Proc. Acetylen. Wie viel Calciumcarbid ist nun zur Herstellung von 17,5 cbm Acetylen nöthig? Theoretisch gibt 1 englische Tonne Carbid (= 907 k) 316 cbm Gas. Nach Wyatt beträgt die praktische Ausbeute aus der gleichen Menge Carbid 297 cbm, d. i. 327 cbm für 100 k Carbid, für obige 17,5 cbm Acetylen sind also 53,5 k Carbid erforderlich, welche 26,75 Mk. kosten.

Zur Aufbesserung von 1000 cbm Leuchtgas um 4 Kerzen sind an Benzol 4 × 4 = 16 k erforderlich, welche 4,80 Mk. kosten.

Calciumcarbid und Acetylen. A. Frank (M. Gewerbfl. 1895, Sitzb. 20) bespricht die Angaben von Wyatt (vgl. Elektrochemie) und macht dann folgende Angaben für deutsche Verhältnisse. Man braucht in Berlin zur Erzeugung von 2800 cbm Gas von 16 Kerzen Lichtstärke 10 t Kohle, deren Preis sich zusammensetzt aus den Grubenkosten mit rund 82 Mk. und den Frachtkosten mit 118 Mk., also zusammen 200 Mk. Diese 10 t Kohlen liefern neben 2800 cbm Gas an verkäuflichen Producten Koks, Theer, Ammoniakwasser, Retortengraphit, Reinigungsmassen u. s. w. eine Einnahme von 110 Mk. Es bleiben also an Kosten für Kohle zur Erzeugung von 2800 cbm Gas 90 Mk.; hierzu kommen die Kosten für Retorten, Reinigung, Löhne, für 10 t Kohle 40 Mk., und für Reparatur von Retorten und Oefen, für 10 t Kohle 5 Mk.,

oder zusammen 90 + 40 + 5 = 135 Mk. 1 t Calciumcarbid, welches in Form von Acetylengas nicht nur dieselbe, sondern sogar eine noch höhere Lichtmenge liefert als 10 t Kohle, kostet (voraussichtlich) in Oberschlesien 70 Mk., dazu Fracht für 1 t nach Berlin 11,8 Mk. = 81,8 Mk. Bei der Zersetzung des Calciumcarbids werden gewonnen 850 k Kalk, welcher, für Bauzwecke vorzüglich geeignet, mindestens einen Werth von 13 Mk. hat, so dass nach Abzug dieses Betrages 81,8 — 13 = 68,8 Mk. als Materialkosten des Carbidgases übrig bleiben. Rechnet man hierzu für die verhältnissmässig geringe Arbeit, welche die Gewinnung des Acetylengases verursacht, noch 11 bis 12 Mk., so ergibt dies eine Gesammtsumme von 80 Mk. gegenüber dem jetzt bei Steinkohlengas für eine geringere Lichtmenge aufzuwendenden Betrage von 135 Mk. Bei der Rechnung sind die Ersparnisse in Anlagekosten und Zinsen nicht mit berücksichtigt. Bei einer Gasanstalt, welche mit Calciumcarbid allein arbeiten könnte, würde die kostspielige Einrichtung der Retortenhäuser, Reiniger u. s. w. überhaupt nicht nöthig sein; das Werk würde vielmehr nur aus einem entsprechend umgestalteten Kalklöschapparat für die Gasentwickelung und Kalkgewinnung und aus einem Gasbehälter bestehen, der aber, da das reine Acetylengas die 10- bis 15fache Leuchtkraft des jetzigen Gases hat, auch entsprechend kleiner sein könnte; in gleicher Weise würden für das Acetylengas auch Rohrleitungen von entsprechend geringerem Querschnitt ausreichen. (Vergl. Z. angew. 1895, 162.)

Calciumcarbid enthält nach C. Willgerodt (Ber. deutsch. 1895, 2107) häufig Phosphorcalcium, das daraus entwickelte Acetylen daher Phosphorwasserstoff. Beim Durchleiten durch Bromwasser bildet dieses Phosphorsäure. 10 g Calciumcarbid lieferte 2 mg P_2H_4.

Calciumcarbid und Acetylen. Nach W. Wedding (J. Gasbel. 1894, 273) gab 1 k Calciumcarbid des Handels 65 *l* Acetylen, Carbid von Neuhausen 97 *l*, dagegen selbsthergestelltes Carbid 254 *l* Acetylen, während theoretisch 348 *l* hätten entwickelt werden müssen. Ein Bray-Brenner liefert bei einem stündlichen Gasverbrauch von 400 *l* etwa 30 Hfl., gebraucht mithin für 1 Hfl. etwa 13,3 *l* die Stunde. In diesem Brenner kam ein Gemisch von Acetylen und Luft zur Verbrennung. 42,5 *l* Acetylen + 47,4 *l* Luft lieferten eine nicht blakende, normal brennende Flamme. Eine geringere Luftzufuhr bewirkte eine Ausscheidung von Kohlenstoff in der Flamme, eine grössere Luftmenge gab über der Flamme einen schwach leuchtenden Mantel. Dieses Gemisch entwickelte 52,4 Hfl., gemessen rechtwinklig zu der flachen Seite der Flamme in horizontaler Richtung. Somit erfordert ein Gemisch von Acetylen mit Luft, im Bray-Brenner verbrannt, 0,81 *l* Acetylen für 1 Hfl. Das Gemisch enthielt 47,3 Proc. Acetylen. Im Zweilochbrenner ohne Luftmischung waren für 1 Hfl. nur 0,63 *l* Acetylen erforderlich. — Das reine, im Zweilochbrenner und Regenerativsystem verbrannte Acetylen erforderte 0,632 *l* für 1 Hfl. Da 96,8 *l* 50 Pf. kosten, mithin 1 *l* 0,517 Pf. kostet, so stellen sich die Kosten für 1 Hfl. auf 0,326 Pf. Das Gas-

glühlicht hat einen Verbrauch von 2 *l* für 1 Hfl. Bei einem Gaspreis 1 cbm = 16 Pf. erfordert 1 Hfl. für Gasglühlicht nur 0,032 Pf., mithin den zehnten Theil der Kosten, die die obige Acetylenflamme braucht. — Leuchtgas mit Acetylen gemischt lieferte im Bray-Brenner:

Stündlich verbraucht		Hfl.	Gas für 1 Hfl.	Acetylengehalt
Leuchtgas *l*	Acetylen *l*			Proc.
393,5	0	25,6	15,4	0,00
401,2	0,4 (?)	26,8	15,0	0,1 (?)
391,4	2,07	30,2	13,1	0,53
389,6	4,65	34,2	11,5	1,18
381,4	10,33	44,7	8,76	2,64
360,6	17,9	55,6	6,81	4,73
366,9	21,7	64,0	6,08	5,60
370,6	29,4	72,0	5,56	7,34
360,6	45,8	94,5	4,30	11,29
352,1	62,7	109.6	3,78	15,15
343,3	70,5	123,8	3,34	17,05
327,9	87,9	135,9	3,06	21,15

Demnach Kosten zur Erzeugung von 1 Hfl.:

Acetylengehalt in Proc. des Gemisches	1 *l* Acetylen = 0,517 Pf.	0,316 Pf.	0,050 Pf.	0,027 Pf.
	1 *l* Leuchtgas = 0,016 Pf.			
0,00	0,246	0,246	0,246	0,246
0,1	0,248	0,245	0,241	0,240
0,53	0,243	0,229	0,211	0,209
1,18	0,256	0,225	0,189	0,186
2,64	0,257	0,209	0,148	0,143
4,73	0,272	0,206	0,120	0,113
5,60	0,268	0,199	0,109	0,101
7,34	0,293	0,211	0,103	0,094
11,29	0,312	0,215	0,086	0,074
15,15	0,347	0,252	0,080	0,067
17,05	0,339	0,225	0,073	0,060
21,15	0,372	0,243	0,071	0,056
Regenerativ-Lampe	0,326	0,199	0,032	0,017

Calciumcarbidpreise. Die Aluminium-Industrie-Actien-Gesellschaft in Neuhausen schreibt am 11. Mai auf eine Anfrage: „ . . . dass wir vorderhand Calciumcarbid nur in Original-Blechbüchsen von etwa 8 bis 12 k Inhalt zum Preise von 0,50 Mk. per k loco Neuhausen, netto gegen Nachnahme abgeben und die Büchse mit 0,80 Mk. per Stück berechnen“.

Dagegen Eimer & Amend in New-York:

„The price of a single pound is 50 cents; in two pound lots, 45 cents a pound; 5 pound lots, 40 cents a pound; 10 pound lots, 35 cents a pound, and in 50 pound jars, 25 cents a pound, plain containers included.

The tins and jars must be closed tightly after taking out any CaC_2, because the article is more or less rapidly decomposed by the moisture of the air.

Besides the above, we also furnish

Alumin. Carbide	per lb.	6,00 Doll.,	per oz.	60 cts.
Barium Carbide	„	5,00 „	„	50 „
Boron Carbide	„	6,00 „	„	60 „
Calcium Carbide	„	0,50 „		
Silicon Carbide, blue or green variety	„	2,00 „	„	20 „
Strontium Carbide	„	5,00 „	„	50 „

Acetylen in der Leuchtgasindustrie ist auch nach Behrend (Z. angew. 1895, 338) noch zu theuer.

Acetylen in der Flamme; kurze Angabe von R. F. Carpenter (J. Chemical 1895, 115).

Acetylen als Beleuchtungsmittel bespricht A. Polés (Z. Ingen. 1895, 1337). Lewes fand beim stündlichen Verbrauch von 142 *l* (5 Cubikfuss engl.) folgende Lichtstärken:

Methan	5,2 Kerzen
Aethan	35,7 „
Propan	56,7 „
Aethylen . . .	70,0 „
Butylen . . .	123,0 „
Acetylen . . .	240,0 „

Hempel fand folgende Zahlen, die sich auf eine Mischung von $^2/_3$ Th. Acetylen und $^1/_3$ Th. Luft beziehen:

Brenner I:	Verbrauch 35 *l*/Std.	45 Kerzen
„ II:	„ 45 „	62 „
„ III:	„ 67 „	97 „
„ IV:	„ 82 „	138 „
„ V:	„ 92 „	143 „

Ein Schnittbrenner, wie er in der Aachener Strassenlaterne verwandt wird, verbraucht 180 *l*/Std. Leuchtgas und liefert 13 Kerzen Helligkeit. Noch günstiger gestaltet sich die Lichtstärke bei Verwendung reinen Acetylens. Lewes fand bei 20 *l* Verbrauch im Bray-Brenner 33 Kerzen. Aus der Lewes'schen Zahl berechnet sich für einen 5 Cubikfuss-Brenner (= 141,5 *l*) eine Lichtstärke von 240 Kerzen. Im J. 1893 wies Lewes nach, dass in jeder leuchtenden Kohlenwasserstoffflamme Acetylen enthalten ist, er sprach den wichtigen Satz aus, dass eine jede leuchtende Kohlenwasserstoffflamme sich ihr Acetylen selbst erzeugt und dass ihre Leuchtkraft proportional ist dem Acetylengehalte am Ende der nichtleuchtenden Zone, vorausgesetzt, dass die Spaltungstemperatur des Acetylens erreicht wird. Früher nahm man allgemein an, dass in unseren Flammen das Aethylen, das ölbildende Gas, in Grubengas unter Ausscheidung fein vertheilter Kohle zerlegt würde: $C_2H_4 = CH_4 + C$, dass der ausgeschiedene Kohlenstoff in der Flamme selbst zur Weissglut erhitzt würde und so das Leuchten bedinge. Lewes hat bewiesen, dass die strahlende Wärme das Aethylen in Acetylen und Grubengas verwandelt: $3C_2H_4 = 2C_2H_2 + 2CH_4$, und er zeigt dann ferner, dass alle schweren Kohlenwasserstoffe sich zwischen den

image
not
available

Aufbesserungswerth des Acetylens als Carburirungsmittel für Leuchtgas in sehr verschiedenen Mischungen ermittelt:

Mischung		Lichtstärke	Aufbesserungswerth für 1 Proc. Acetylen
Leuchtgas Proc.	Acetylen Proc.	Kerzen	
100,0	—	13,0	—
99,1	0,9	13,9	1,00
97,9	2,1	15,1	1,00
96,0	4,0	17,3	1,07
95,2	4,8	18,4	1,12
91,0	9,0	23,5	1,16
89,5	10,5	25,3	1,17
85,0	15,0	33,0	1,33
83,25	16,75	36,1	1,36
66,9	33,1	60,5	1,43
55,5	44,5	76,7	1,43
16,7	83,3	175,2	1,94
—	100,0	240,0	2,40

Diese Zahlen erklären, weshalb das Acetylen nicht als Carburirungsmittel zu verwenden ist, da sich die Aufbesserung des Leuchtgases mit Benzol oder Oelen ganz erheblich billiger stellt, selbst wenn man einen Preis von 80 Mk. für 1 t reines Calciumcarbid einsetzt. Aus den Erörterungen auf jener Versammlung berufenster Fachleute ergibt sich, dass das reine Calciumcarbid höchstens rund 40 Mk. für 1 t kosten darf, um mit dem Oxy-Oel-Gas-Process in Wettbewerb treten zu können. — Das Acetylen wird zunächst wahrscheinlich zum Beleuchten einzelner Landhäuser, zur Eisenbahnwagen- und Seebeleuchtung Verwendung finden. Indess ist zunächst noch die Frage der Leitung zu lösen, da Kupfer und Kupferlegirungen wegen der Entstehung des explosiven Acetylenkupfers hierzu nicht brauchbar sind. Diese Schwierigkeiten lassen sich jedoch überwinden. Jetzt werden Eisenbahnwagen u. dgl. mit Oelgas beleuchtet; durch die Möglichkeit, das Acetylen im flüssigen Zustande in grossen Mengen leicht zu befördern, wird sich ihre Beleuchtung wesentlich einfacher und besser gestalten lassen. Was dem Acetylen so unendlich viel geschadet hat, sind die übertriebenen Hoffnungen, die man von Anfang an damit verknüpft hat. Die Erzeugungskosten des Calciumcarbids werden ausserordentlich verschieden angegeben. In England ist man der Ansicht, dass reines Carbid sich für 180 bis 200 Mk. für 1 t erzeugen und mit 250 Mk. Verkaufspreis leicht absetzen lässt. Die Bitterfelder Fabrik gibt Carbid von rund 70 Proc. zu 500 Mk. ab; dieselbe Fabrik verkauft fast reines Carbid, das sich besonders zu wissenschaftlichen Zwecken eignet, zu 1000 Mk. (vgl. S. 57). Angesichts der grossartigen Lichtwirkungen, die man mit Acetylen erreicht, kann es nur erwünscht sein, reines Carbid zu billigem Preise zu erhalten. Nehmen wir einen Gaspreis von 10 Pf./cbm an (in London und Birmingham kostet Gas rund 8 Pf., in Manchester und Glasgow rund 9 Pf., in Brüssel ist der Gaspreis

während des Tages 8 Pf., während der Nacht 12 Pf.), so dürfte zur Erzielung gleicher Lichteffecte 1 cbm Acetylen 1,60 Mk. kosten. 1 cbm Acetylen erfordet rund 3 k reines Calciumcarbid, dieses dürfte sich demzufolge höchstens auf 530 Mk. für 1 t stellen. Hierbei ist jedoch nicht berücksichtigt, dass bei einem Gaspreis von 10 Pf. ein Gaswerk, besonders eine ältere, zum Theil schon abgeschriebene Anlage, noch mit gutem Nutzen arbeiten kann. Wenn man nun die continentalen Gaspreise in Rücksicht zieht und mit Lewes annimmt, dass das reine Carbid zu 250 Mk. für 1 t mit gutem Nutzen verkauft werden kann, so kann man zugeben, dass das Acetylen Zukunft hat.

Acetylengas und Oelgas vergleicht Krey (Z. angew. 1895, 282). Von den 1200 bis 1300 Schweelöfen der Braunkohlenindustrie werden erst 300 bis 400 mit Schweelgasen geheizt. Diese Industrie schweelt jährlich 14 bis 15 Millionen hl Kohlen und entfallen durchschnittlich 12 cbm auf das hl, das macht auf die täglich geschweelte Kohlenmenge von etwa 40 000 hl die ansehnliche Menge von ungefähr einer halben Million cbm Schweelgase. Würde das gesammte Schweelgas in geeigneten Motoren verbrannt, die zum Betriebe von Dynamomaschinen dienen, also in für das Gas construirten Gasdynamos, so könnte damit eine Elektricitätsmenge erzeugt werden, die unter Zugrundelegung von Wyatt's Angaben einer täglichen Leistung von 80 t Carbid entsprechen würde, also 8 Waggons für den Tag. Für dieses Gas müsste, und damit ist auch für Wyatt's Angaben eine Kritik gegeben, der lächerliche Preis von $^1/_3$ Pf. für 1 cbm gerechnet werden, was für unsere Industrie immerhin jährlich eine halbe Million Mark ausmachen dürfte, um Elektricität zu einem noch etwas niedrigeren als dem von Wyatt genannten Preise zu ermöglichen.

Betriebsergebnisse. Baden-Baden. Entgast wurden: Saarkohlen 3 891 400 k, westfälische Kohlen 99 200 k, englische Kohlen 46 300 k, böhmische Braunkohlen 168 500 k, Summe der im J. 1894 entgasten Kohlen 4 205 400 k. Als Zusatzkohlen wurden verwendet: englische Cannelkohlen (Leven-Cannel, Noblehill-, Tyne-Boghead), böhmische Braunkohlen (Unterreichenau) und böhmische Plattenkohlen, und zwar 214 800 k auf 3 990 600 k Gaskohlen, das macht: 5,4 Proc. der vergasten Kohlen im J. 1894 gegenüber 6,00 Proc. der vergasten Kohlen im J. 1893. Ausserdem wurde das erzeugte Gas mit etwa 1000 k Benzol weiter angereichert.

Wenn man für das zugeführte Benzol etwa 2000 cbm am erzeugten Gas in Abzug bringt, so betrug das aus Kohlen erzeugte Gas 1 374 400 cbm. Dann beträgt die Gasausbeute im J. 1894 aus 100 k entgaster Kohlen 32,70 cbm, die Gasausbeute im J. 1893 aus 100 k entgaster Kohlen 31,13 cbm.

An Nebenproducten wurden 1894 gewonnen: Grosse Koks 15 765 hk, kleine Koks 8031 hk, grober Koksgries 1501 hk, feiner Koksgries 1232 hk, Theer 3113 hk, Ammoniakwasser 2114 hk. Der Gewinn an Nebenproducten aus 100 k entgasten Kohlen betrug: Grosse und kleine Koks 60,0 k, grober und feiner Koksgries 4,5 k, Koksgries aus Braunkohlen 36,0 k, Theer 7,38 k, Ammoniakwasser 5,03 k.

Koks wurde verbraucht:

Zur Unterfeuerung der in Betrieb befindlichen Retortenöfen	5899 hk
Zur Unterfeuerung der angeheizten und Reserveöfen . .	15
Zur Unterfeuerung der Dampfkessel	1141

Zur Entgasung von 100 k Kohlen waren im J. 1894 erforderlich 14,05 k Koks, im J. 1893 15,60 k.

Es sind 6 Retortenöfen vorhanden, einer mit 8 und fünf mit je 6 Retorten, im Ganzen 38 Retorten. Die Gesammtsumme der Ofentage betrug 963 und die Gesammtsumme der Retortentage 6015, d. h. 963 Oefen oder 6015 Retorten sind je einen Tag in Betrieb gewesen, oder für den Tag waren durchschnittlich im Betrieb 2,638 Oefen oder 16,48 Retorten und folgert weiter, dass durchschnittlich für Tag und Retorte producirt wurden 228,7 cbm Gas gegenüber 219,8 cbm Gas im Jahre 1893. Die Zahl der jährlichen Retortenladungen war 36405 und wurden somit für eine Retortenladung 115,5 k Kohlen entgast und 37,79 cbm Gas erzeugt. Die grösste Retortenzahl im Betriebe war 21 bei einer Reserve von 17 Retorten.

Die Zahl der Ofenarbeiterschichten im J. betrug 2925 und wurden demnach für die Arbeiterschicht 470,43 cbm Gas erzeugt gegen 429,29 im Vorjahre.

Berlin. Seit 1865 werden auf den städtischen Gasanstalten fast ausschliesslich Kohlen aus den beiden schlesischen Gruben Königin Luise bei Zabrze und Glückhilf-Grube bei Hermsdorf verwendet, und während dieser ganzen Zeit hatte sich noch niemals eine Erhitzung der Kohlen gezeigt, obwohl die Anstalten fast in jedem Jahre sehr bedeutende Lagerbestände theils in Schuppen, theils im Freien liegen hatten. Zum ersten Male, in dem abgelaufenen Jahre, trat eine Erhitzung und theilweise Entzündung eines Kohlenlagers in einem Schuppen der Gasanstalt in der Müllerstrasse auf. Am 18. August 1893 Abends wurde in diesem Schuppen, in welchem Kohlen aus beiden Gruben seit März 1893 auf Lager gekarrt waren, aufsteigender Rauch bemerkt, welcher auf eine starke Erhitzung im Innern des nahezu 8 m hohen Lagers schliessen liess. Die sofort angestellten Untersuchungen konnten nur feststellen, dass die gefährdete Stelle sich etwa in der Mitte des Schuppens und wahrscheinlich mehr in der Nähe der Grundfläche desselben befand, so dass der Brandherd nicht zugänglich und auch mit grossen Wassermengen nicht zu erreichen war. Es blieb nichts übrig, als die Kohlen auseinander zu arbeiten und aus dem Schuppen herauszuschaffen, um die Brandstelle freizulegen. Nachdem man mit dem Herausschaffen der Kohlen bis an die Brandstelle vorgedrungen war, ergab sich, dass nur innerhalb des Raumes zwischen 2 Paar Säulen, welche das Dach des Kohlenschuppens tragen, im Ganzen 3 Brandherde von etwa je 1 cbm Grösse vorhanden waren; die Brandstellen befanden sich in verschiedenen Höhen von 0,8 bis 2,5 m über dem Fussboden des Schuppens. Nach fünftägiger Arbeit war das Herausschaffen der warmen Kohlen beendet.

In den 5 Gasanstalten sind zur Erzeugung von 102 859 000 cbm Gas 361 230,120 t Kohlen erforderlich gewesen; somit gaben 100 k Kohlen 28,5 cbm Gas.

Die Zahl der in Betrieb befindlich gewesenen Retorten, auf einen Betriebstag zurückgeführt, hat in sämmtlichen 5 Gasanstalten 376 592 betragen, während 13 764 Retorten als in Reserve oder zum Schlacken stehend bez. als ausgenutzt, aber noch mitgeheizt in den Büchern geführt sind. Zu letzteren Retorten werden diejenigen gerechnet, welche an den Sonntagen während des 6stündigen Betriebsstillstandes nicht chargirt werden, und diejenigen, welche geschlackt werden und daher tageweise stehen. Die im Betriebe befindlichen Retorten sind 2 259 458 Mal mit Kohlen geladen und entleert worden. Die Verminderung der Zahl der Retortentage gegen das Vorjahr, ungeachtet der wenn auch nur geringen Erhöhung der Jahresproduction, hat darin ihren Grund, dass die durchschnittliche Ausbeute aus jeder in Betrieb befindlich gewesenen Retorte sich etwas erhöht hat. Es entfallen nämlich auf jede active Retorte und jeden Tag im Jahresdurchschnitte des Jahres 1893/94 273,1 cbm Gas, während in dem Vorjahre jede Retorte nur eine Ausbeute von 271,0 cbm geliefert hatte. Nur die auf der Anstalt am Stralauer Platze befindlichen Oefen sind noch mit der alten Rostfeuerung versehen, indem es hier wegen der örtlichen Lage nicht möglich ist, Generator-Feuerungen einzurichten; dagegen sind jetzt die sämmtlichen Oefen auf den übrigen Anstalten mit Generator-Feuerung versehen. In Folge dessen betrug die Zahl der Retorten-

Betriebstage mit gewöhnlicher Rostfeuerung 32 731 oder 8,7 Proc., mit Generator-Feuerung 343 861 oder 91,3 Proc. der gesammten Jahressumme.

Die in der Müllerstrasse errichteten 4 Retortenöfen mit je 9 schräg liegenden Retorten sind in dem abgelaufenen Jahre nur kurze Zeit in Betrieb gewesen, da die Retorten ausgenutzt waren und erneuert werden mussten. Es sind gleichzeitig hiermit 2 weitere Oefen von gleicher Construction erbaut worden, so dass nunmehr 6 solcher Oefen vorhanden sind, welche im nächsten Jahre voraussichtlich in Betrieb genommen werden.

Bochum. Betriebsjahr 1893/94. Zur Gaserzeugung wurden 10000 t Kohlen verbraucht, aus 100 k Kohlen wurde durchschnittlich gewonnen 30,41 cbm Gas. Die Kohlen wurden bezogen von Zeche Pluto 4732 t, Unser Fritz 3580 t, General Blumenthal 2163 t. Die verwendeten Gaskohlen kosteten im Durchschnitt für 1 t loco Gaswerk 1893/94 10,59 Mk.

Die Leistung der Retortenöfen stellt sich wie folgt:

die Zahl der Ofentage	1 353
„ „ „ Retortentage	11 270
„ „ „ Retortenladungen	46 673
„ „ „ Ofenarbeiter-Schichten	3 556
„ durchschnittliche Gaserzeugung für den Retortentag	269,8 cbm
„ „ „ „ die Ofenarbeiterschicht	855,2 „
„ „ „ „ „ Retortenladung	65,2 „
„ „ Ladung für Retorte und Tag	887,3 k
das durchschnittl. Gewicht der Kohlen für die Retortenladung	214,2 „
die grösste Zahl der gleichzeitig in Betrieb befindl. Retorten	54.

Die Kokserzeugung betrug 6 911 100 k, auf 100 k Entgasungsmaterial 69,11 k. Der Koksverbrauch zur Retortenfeuerung betrug im Ganzen 1 215 600 k, auf 100 k Entgasungsmaterial 12,15 k, auf 100 k Kokserzeugung 17,6, auf 100 cbm Gaserzeugung 39,98. Verkäufliche Koks im Ganzen 5 361 800 k, auf 100 k Entgasungsmaterial 53,61 k, auf 100 k Kokserzeugung 77,58. Der Koksverkauf ergab durchschnittlich für 100 k 1893/94 9,44 Mk.

Die Theererzeugung betrug 441 800 k, auf 100 k Entgasungsmaterial 4,42 k. Die durchschnittlichen Verkaufspreise für Theer betrugen für 1000 k 1893/94 26,90 Mk.

An schwefelsaurem Ammoniak wurden 92 100 k abgegeben; es wurde demnach aus 1000 k Kohlen 9,21 k schwefelsaures Ammoniak gewonnen; ausserdem wurden noch 5 Doppelwaggons Gaswasser abgegeben. Erzielt wurden für 100 k schwefelsaures Ammoniak 21,5 Mk.

Die Leuchtkraft betrug bei 150 *l* Gasverbrauch für die Stunde: beim Schnittbrenner im Mittel 14,6 Kerzenstärken, beim Argandbrenner im Mittel 17,8 Kerzenstärken, gemessen mit der Amylacetatlampe.

Die Betriebsausgaben betrugen

	im Ganzen	für 100 cbm Gas-erzeugung
Für Gaskohlen	105 949,34 Mk.	3,48 Mk.
„ Feuerungsmaterial	11 251,00	0,37
„ Gasreinigungsmaterial	1 313,56	0,05
„ Unterhaltung der Gasöfen	3 801,45	0,12
„ „ des Röhrensystems	4 158,67	0,13
„ „ u. Bedienung der Strassenbeleuchtung	15 826,34	0,53
„ allgemeine Reparaturen	17 753,02	0,58
„ Gehälter	12 512,54	0,42
„ Löhne	27 086,13	0,89
„ Unkosten und Steuern	13 293,36	0,43
zusammen	212 945,41 Mk.	7,00 Mk.

An Neben-Einnahmen gehen hiervon ab

Für Kochherdemiethen	1 241,31 Mk.	0,04 Mk.
„ Gasmessermiethen	5 193,59	0,17
„ Koks	59 722,29	1,96
„ Theer	12 701,50	0,42
„ Ammoniakwasser	15 351,28	0,51
„ verschiedene Erzeugnisse	2 413,85	0,08
„ Gewinn an Privatanlagen	2 310,69	0,07
„ Pacht	2 017,00	0,06
„ Sconto und Zinsen	142,29	0,01
zusammen	101 093,80	3,32
bleiben Netto-Erzeugungskosten	111 851,61 Mk.	3,68 Mk.

Bonn. 1893/94 Gasverbrauch 2 724 900 cbm, 100 k Kohlen gaben 28,1 cbm Gas, Kohlenverbrauch zur Entgasung 9695 t. Die verwendeten Kohlensorten vertheilen sich auf folgende Zechen: Ewald 4347 t, Pluto 1825 t, Mont-Cenis 729,50 t, Königin Elisabeth 1420 t, Graf Moltke 1110 t, sog. Cannelkohlen der Zeche Consolidation 760 t, Dervent Castle 19 t, Burnside 30,28 t; zusammen 10 240,78 t.

An Koks und Breeze wurden erzeugt 6 428 100 k = 66,33 Proc. vom Gewicht der entgasten Kohlen. Verkauft wurden an Koks 4 418 305 k, an Breeze 456 975 k, an Aschenkoks 33 020 k. Verwendet wurden zur Ofenfeuerung 1 681 000 k = 26,15 Proc. vom Gewicht des gewonnenen Koks, zur Dampfkesselfeuerung und Ammoniak-Destillirapparat 390 000 k, zur Heizung und Rohrlegung 38 800 k. Zur Entgasung von 100 k Kohlen waren 17,33 k, zur Erzeugung von 100 cbm Gas 61,72 k erforderlich. An Theer wurden gewonnen 505 016 k = 5,21 Proc., an Ammoniakwasser 870 000 k = 8,97 Proc. vom Gewicht der entgasten Kohlen.

Einnahme für 100 cbm erzeugtes Gas.

	1893/94	1892/93
Für Gas	15,683 Mk.	15,899 Mk.
„ Koks	2,311	2,405
„ Theer	0,531	0,548
„ Ammoniakerzeugnisse	0,401	0,357
„ Gaseinrichtungen	0,159	0,304
„ Gasuhrenmiethe	0,543	0,524
„ Verschiedenes	0,019	0,016
„ Reinigungsmasse	0,025	0,000
	19,672 Mk.	20,053 Mk.

Ausgabe.

Für Kohlen	5,530 Mk.	5,811 Mk.
„ Betriebsarbeitslöhne.	0,435	0,428
„ Reinigung	0,000	0,003
„ Unterhaltung der Retortenöfen . . .	0,247	0,205
„ „ „ Dampfmaschinen .	0,149	0,162
„ Instandhaltung der Gebäude und dgl. .	0,249	0,307
„ Arbeiten bei Koks	0,192	0,144
„ „ „ Theer	0,004	0,003
„ „ „ Ammoniakwasser . . .	0,131	0,146
„ Gehälter	0,740	0,707
„ allgemeine Unkosten	0,451	0,350
„ Unterhaltung der öffentl. Beleuchtung	0,627	0,614
„ „ „ Gasuhren	0,143	0,169
„ Zinsen	1,321	1.213
„ verschiedene Ausgaben	0.252	0,287
„ Gewinn	9,201	9,504
	19,672 Mk.	20,053 Mk.

Breslau 1893/94. Die Gasproduction betrug 14 309 000 cbm. Zur Gaserzeugung wurden 46 042 t Kohlen verwendet, und zwar 16 557 t Waldenburger und 29 485 t oberschlesische Kohlen. Im Durchschnitt betrug die Gasausbeute aus diesen Kohlen für 100 k Kohle = 31,08 cbm, gegen 30,93 cbm im Vorjahre. Die Production für Retorte und Tag ist um 7,26 cbm gestiegen.

Koks. Die entgasten 46 042 t Kohlen ergaben 656 817 hl à 45 k = 29 556 744 k I. Sorte und 23 917 k à 65 k = 1 554 605 k II. Sorte Koks; mithin sind aus 100 k Kohle 64,19 k Koks I. Sorte producirt. Verkauft wurden 472 207,7 hl I. Sorte à 70 Pf. und II. Sorte 13 006,6 hl à rund 30 Pf. Ausserdem wurden an Koksasche 23 251 hl gewonnen und unter Zunahme vorjährigen Bestandes verkauft 24 222,5 hl à rund 11 Pf. Zur Unterfeuerung der Retorten wurden auf allen drei Anstalten zusammen 156 443 hl = 7 039 935 k Koks verbraucht oder für 100 k entgaster Kohle 15,29 k Koks.

Theer wurde gewonnen 2 393 947 k oder für 100 k entgaster Kohle 5,20 k Theer gegen 5,24 k im Vorjahre. Verkauft wurden 2 631 251,5 k à 100 k 3,72 Mk. durchschnittlich.

Ammoniakwasser. Der Verein chemischer Fabriken „Silesia" entnahm das Ammoniakwasser und zahlte dafür 28 879,70 Mk. dem bestehenden Abkommen gemäss, wonach der Preis nach den jeweiligen Preisen des schwefelsauren Ammoniaks normirt wird; der Durchschnittspreis für 10 t entgaster Kohlen betrug 6,26 Mk. gegen 3,50 Mk. im Vorjahre; der Preis für 100 k Ammoniakwasser stellt sich auf 0,40 Mk.

Welche Preisschwankungen die Nebenproducte in den letzten Jahren erfahren haben, ergibt die nachstehende Aufstellung der Durchschnittspreise:

	Koks für 1 hl	Theer für 50 k	Ammoniakwasser 100 k
1882/83	0,61 Mk.	2,92 Mk.	0,70 Mk.
1883/84	0,58	3,26	0,63
1884/85	0,52	3,42	0,74
1885/86	0,48	2,23	0,42
1886/87	0,53	1,36	0,33
1887/88	0,57	1,16	0,30
1888/89	0,56	1,40	0,30
1889/90	0,62	1,63	0,32
1890/91	0,74	2,33	0,18
1891/92	0,83	2,53	0,19
1892/93	0,62	2,45	0,20
1893/94	0,61	1,85	0,40

Düsseldorf. Die Gaserzeugung betrug 1893/94 9 802 916 cbm. 100 k Kohlen gaben 28,5 cbm Gas und 69,7 k Koks. Zur Entgasung von 100 k Kohlen waren 17,51 k Koks und zur Erzeugung von 100 cbm Gas 61,43 k Koks erforderlich. Der Theil der Kokserzeugung, welcher nach Abzug der zur Retortenfeuerung verwendeten Menge übrig blieb, betrug somit 52,19 Proc. der entgasten Kohlen.

Der Koksverkauf ergab durchschnittlich für 1000 k 10,39 Mk. Der Ortsabsatz betrug 55,01 Proc. des Gesammtverkaufs. Der Absatz an zerkleinertem Koks betrug im J. 1893/94 = 36,97 Proc. des Gesammtverkaufs.

An Theer wurden im J. 1893/94 1 574 652 k = 4,58 Proc. vom Gewichte der entgasten Kohlen gewonnen. Verkauft wurden 1 929 552 k, der Selbstverbrauch betrug 1100 k, Summe 1 930 652 k. Der Theerverkauf ergab im Durchschnitt für 1000 k = 31,08 Mk.

Aus dem gewonnenen Ammoniakwasser wurden 297 294 k schwefelsaures Ammoniak hergestellt. Der Gewinn für 1000 k entgaster Kohlen betrug daher 8,64 k (gegen 8,43 im Vorjahr und 8,1 früher). Der durchschnittliche Verkaufspreis betrug 21,70 Mk. für 100 k.

Die Betriebs-Ausgaben auf Gasproductions-Conto betragen:

	1893/94 (9 802 916 cbm) im Ganzen	für 100 cbm producirtes Gas
Für Gaskohlen	415 133,17 Mk.	4,232 Mk.
„ Unterfeuerung der Oefen	78 279,50	0,798
„ Betriebsarbeiter-Löhne	88 286,58	0,900
„ Unterhaltung der Gasöfen	20 958,47	0,213
„ Reinigung	8 345,75	0,085
„ Betriebs-Utensilien und Unkosten	36 977,40	0,377
„ Dampfmaschinenbetrieb	10 061,07	0,102
„ Reparaturen der Gebäude und Apparate	10 216,71	0,104
„ Reparaturen der Rohrleitungen	16 817,59	0,171
„ Gehälter und Pensionen	33 059,06	0,337
„ Generalunkosten	31 437,06	0,320
zusammen	749 572,36 Mk.	7,639 Mk.

Die Netto-Einnahmen für die gewonnenen Nebenproducte betragen:

	im Ganzen	für 100 cbm producirtes Gas
Für Koks	247 145,70 Mk.	2,531 Mk.
„ Theer	48 934,33	0,499
„ Ammoniak	47 032,19	0,479
„ Diverse	9 339,10	0,085
	352 451,32 Mk.	3,594 Mk.

Magdeburg. Die gesammte entgaste Kohlenmenge betrug auf den drei Anstalten zusammen 30 199 t westfälische Steinkohlen und 837 t böhmische Zusatzkohlen. An der Lieferung der westfälischen Steinkohlen waren die Zechen Hugo, Dahlbusch, Alma und Königsgrube betheiligt. Die gesammte bezogene Kohlenmenge von 31 036 t kostete 571 932,93 Mk. oder 1,84 Mk. für 100 k. Die Menge der Zusatzkohlen verringerte sich auf 2,7 Proc. gegen 9,2 Proc. im Jahre 1892/93 und 14,0 Proc. im Jahre 1891/92. Die Gasausbeute betrug durchschnittlich 29,36 cbm auf 100 k Kohlen, mit einer durchschnittlichen Lichtstärke von 14,4 Kerzen, gemessen in der Stadtmitte.

Der Ofenbetrieb gestaltete sich wie folgt:

		Neustädter Anstalt	Buckauer Anstalt	Sudenburger Anstalt
Gasproduction im Jahre	cbm	8 108 070	700 852	303 493
Entgaste Kohle	k	27 550 435	2 399 240	1 086 430
Ofentage im Jahre		3901	676	262
Kohle für Retorte und Tag	k	827	640	704
„ „ Charge	k	165	126	156
Gas für Retorte und Tag	cbm	243	187	197
„ aus 100 k Kohlen	cbm	29,4	29,2	27,9
Unterfeuerung f. 100 k Kohlen	k	17,9	22,3	19,6
„ f. 100 cbm Gas	k	60,7	76,5	70,3
Arbeitslohn für 100 cbm Gas	Mk.	0,98	0,94	1,43

Die Gesammtproduction an Koks betrug auf den drei Anstalten zusammen 18 269 238 k = 58,87 Proc. Koks I, 848 181 k = 2,73 Proc. Koks II, 1 372 647 k = 4,42 Proc. Koks III und 730 211 k = 2,35 Proc. Staub oder insgesammt 68,37 Proc. vom Gewicht der entgasten Kohlen. Die Gesammttheerproduction betrug

1 425 925 k oder 4,59 Proc. des Gesammtkohlenverbrauchs. An Ammoniakwasser wurde im Ganzen 3 201 573 k producirt oder 10,31 Proc. vom Gewicht der entgasten Kohlen.

Die Betriebsergebnisse auf 100 cbm Gas bezogen stellten sich im Betriebsjahre 1893/94 wie folgt:

		Neustädter Anstalt	Buckauer Anstalt	Sudenburger Anstalt
Entgaste Kohle	k	339,3	342,8	358
Gewinn an Nebenproducten				
Koks	k	233	234,6	251,6
Theer	k	15,7	15,4	14,9
Ammoniakwasser	k	36	26	32,9
Retortenfeuerung (Koks)	k	60,8	76,5	70,3
Arbeitslöhne	Mk.	0,985	0,94	1,43

Beleuchtung.

Kerzenbeleuchtung. Kerzenhalter von E. Sonnenthal (D. R. P. Nr. 77 837), — Brandt (D. R. P. Nr. 79 853), — R. Koss (D. R. P. Nr. 81 229), — G. Mandl (D. R. P. Nr. 81 006).

Kerzenlaternen von J. G. Lieb (D. R. P. Nr. 80 387). — Selbstthätiger Kerzenlöscher von P. Neumann (D. R. P. Nr. 78 342).

Masse für unverbrennliche Dochte von A. Mager (D. R. P. Nr. 78 150). Zu ihrer Herstellung werden Asbestmehl und Holzmehl mit essigsaurer Thonerde zu einem formbaren Brei gerührt, in Dochtform gebracht und geglüht. Einem nochmaligen Glühen geht das Imprägniren mit einer Lösung von Wasserglas in Wasser voraus.

Dochteratz von Ch. Westphal (D. R. P. Nr. 78 940). Der mineralischen Grundmasse für die Dochte werden Verbindungen der Schwermetalle (Zinkoxyd, Bleioxyd u. dgl.) zugefügt, um die Dochte widerstandsfähiger zu machen. Für besondere Zwecke wird dem Gemisch gepulverter Schwefel zugesetzt, welcher in der Hitze zum Theil verflüchtigt, zum Theil eine glasartige Oberfläche der Brennkörper erzeugt.

Dochthülse für Flachbrenner von A. Kiesow (D. R. P. Nr. 82 261 u. 82 981). — Dochtschraube für Lampen von G. W. Möhrstädt (D. R. P. Nr. 82 375). — Flachbrenner von Bridgeport Brass Comp. (D. R. P. Nr. 79 316), — H. Kock (D. R. P. Nr. 81 853).

Dochtbrenner von Stübgen & Cp. (D. R. P. Nr. 79 249), — A. Rühle (D. R. P. 79 414).

Brennergallerie von Lampen nach A. Rühle (D. R. P. Nr. 77 839). — Cylinderfassung von R. Campe (D. R. P. Nr. 77 800).

Vorrichtung zum Füllen von Lampen nach K. Broucek (D. R. P. Nr. 77 816), — M. Dietmar (D. R. P. Nr. 79 994).

Lampencylinder von R. Loll (D. R. P. Nr. 80 097) wird aus Glasröhren zusammengesetzt.

Lampenglocke von Sp. Psaroudaki (D. R. P. Nr. 78 866). — Lampenglocke mit Kochvorrichtung von Ch. H. Zimmermann (D. R. P. Nr. 80 926). — Reflector mit Kühlvorrichtung von Th. Gill (D. R. P. Nr. 77 823), sehr schwerfällig. — Lampenschirm mit Luftkühlung von A. Wolff (D. R. P. Nr. 80 429).

Zündvorrichtung von F. Binhold (D. R. P. Nr. 77 836). — Pneumatische Vorrichtung zum Zünden und Löschen von Gaslaternen nach Ch. Cambon (D. R. P. Nr. 79 576). — Gashahn mit elektrischer Zündung nach O. Frölich (D. R. P. Nr. 82 086).

Löschvorrichtung für Erdölbrenner von Quaadt & Hirschson (D. R. P. Nr. 81 577), — E. Antholz (D. R. P. Nr. 78 213), — Kindermann & Cp. (D. R. P. Nr. 77 848), — M. Frantzen (D. R. P. Nr. 80 439), — G. H. Middleton (D. R. P. Nr. 80 440).

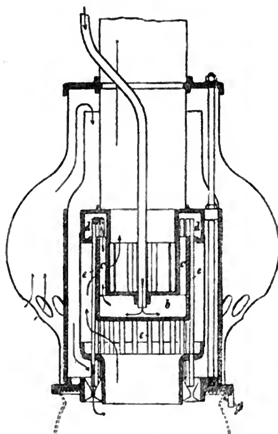
Erdöllampe mit Vorrichtung zur Verhütung der Explosion beim Umfallen von E. Krickmeher (D. R. P. Nr. 80 001).

Dochtputzer von A. G. Spencer (D. R. P. Nr. 79 445).

Windsichere Petroleumlampe von E. Grube (D. R. P. Nr. 79 586).

Regenerativ-Erdöllampe von Ross Alkins Sunlight Oil Lamp Comp. (D. R. P. Nr. 77 817).

Fig. 9.



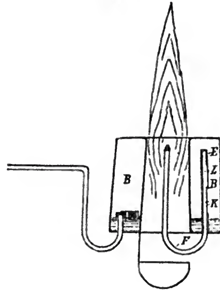
Gasentwickler für Regenerativlampen von J. W. Häussler (D. R. P. Nr. 82 814) ist so gestaltet, dass die Dämpfe, in einer mitten in den Abgasen liegenden Verdampfungskammer *b* (Fig. 9) erzeugt, mittels aufrechter, durch den Strom der Abgase geführter Röhren *c* in eine die Abgase mitten durchlassende ringförmige Vertheilungskammer *d* geleitet und von dieser durch die wiederum den Strom der Abgase durchziehenden Brennröhren *e* nach abwärts geführt werden.

Oeldampfbrenner von H. Eversmann (D. R. P. Nr. 81 575). In dem ringförmig um die Flamme angeordneten Vergasungsbehälter *B* (Fig. 10 S. 69) für den Brennstoff ist in einem mit Schlitz *K* versehenen Rohre *E* ein ebenfalls mit Schlitz *L* ausgestattetes, U-förmiges Rohr *F* verschiebbar angebracht. Durch dessen Verschiebung kann sowohl der Austritt des

Gases als auch die Grösse der feuerbespülten Vergaserfläche geregelt werden.

Oeldampfbrenner von R. A. Poitrimol (D. R. P. Nr. 75 626), — H. A. House (D. R. P. Nr. 79 334). — Vorrichtung zum selbstthätigen Entzünden von Dampfbrennerflammen nach H. L. Schütze (D. R. P. Nr. 82 482).

Fig. 10.



Aufhängevorrichtungen für Lampen von A. Zempliner (D. R. P. Nr. 77 861, 78 524, 80 656 u. 80 767), — W. Otto (D. R. P. Nr. 81 659), — A. Neumann (D. R. P. Nr. 78 471), — E. Grube (D. R. P. Nr. 78 991).

Grubenlampen von J. Graham (D. R. P. Nr. 79 004), — H. Wallmann (D. R. P. Nr. 79 903), — K. Broucek (D. R. P. Nr. 80 067), — G. Grossmann (D. R. P. Nr. 80 386), — C. Dahlmann (D. R. P. Nr. 80 428).

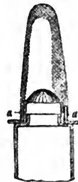
Solaröl, das Zwischenproduct zwischen Petroleum und Schmieröl, versuchte P. Kouindjy (Rev. ind. 1895, 241) in Lampen. Für 1 Hefnerlicht wurden stündlich 2,2 bis 2,5 g Oel verbraucht.

Erzeugung von Glühlicht mittels Spiritus stellt sehr eingehend Kemmann (Z. Spirit. 1895, *278) zusammen. Versuche werden aber nicht mitgetheilt.

Gasglühlicht. Brennen von Glühstrümpfen nach der Deutschen Gasglühlicht-Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 77 384).

Befestigung Auer'scher Glühkörper von J. Pintsch (D. R. P. Nr. 80 848). Der Körper ist mit seinem unteren Rande auf einem Ring *a* (Fig. 11) festgeklebt, mittels dessen er mit dem Brenner verbunden wird.

Fig. 11.



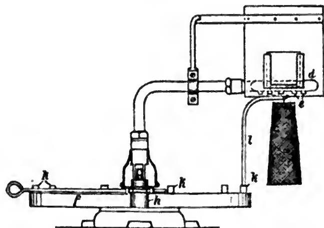
Veraschen von Glühkörpern. Nach J. Krüger (D. R. P. Nr. 79 239) wird der Glühkörper unter einen ringförmigen, mit hohem Druck arbeitenden Brenner *d* (Fig. 12 S. 70) gehängt, dessen aus den Düsen *e* austretende Flammen von aussen und von allen Seiten auf den Körper einwirken. Eine um den Fuss *h* des Brenners drehbare, abnehmbare Platte *f* besitzt Röhrchen *k*, in welche eine entsprechende Anzahl Glühkörper mittels der Träger *l* eingesetzt wird, um sie nacheinander unter den Brenner *d* drehen zu können.

Siebbrenner für Gasglühlicht. Nach Walther (D. R. P. Nr. 82 745) sind die Siebflächen nur nach bestimmten Richtungen an-

geordnet, um das Licht nur nach bestimmten Richtungen ausstrahlen zu lassen.

Abnehmbare Cylinderführung für Glühlampen von P. E. Ohlen (D. R. P. Nr. 79 199). — Durch den Gashahn beeinflusstes Cylinderhütchen für Gasglühlichtlampen von N. Berlin (D. R. P. Nr. 81 712). — Gasglühlichtbrenner in Laternen durch die Deutsche Continental-Gas-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 79 803).

Fig. 12.



Gasglühlicht von E. Daus (D. R. P. Nr. 81 372). Eine Schöpfvorrichtung, welche mit dem gewöhnlichen Gasmesser einer Gasleitung verbunden und durch das Gas betrieben wird, saugt Luft an und mengt sie in entsprechender, beliebig zu regelnder Menge dem Gase beim Verlassen des Gasmessers und vor dem Eintritt in die Gasleitung zu. Diese Mischung, welche in einer Leitung gewöhnlichen Gasbrennern zugeführt und entzündet wird, erzeugt eine intensiv heisse entleuchtete Flamme, die jeden beliebigen feuerfesten Glühkörper zur Weissglut erhitzen kann.

Messungen verschiedener Gasglühlichter führte W. Wedding (J. Gasbel. 1895, 50, 466 u. 708) aus. Der Gasverbrauch für 100 Kerzenstunden betrug bei Brennern von Auer 148 bis 245 *l* Gas, bei Trendel: 654 bis 778 *l*, Benas: 612 bis 709 *l*, Stobwasser: 525 bis 601 *l* und Kramme: 661 bis 707 *l*, später 204 bis 325 *l*, Meteor: 245 bis 356 *l* Gas. Er gibt dann folgende Kostenrechnung:

1. Zunächst mag für eine Hauseinrichtung im alltäglichen Leben angenommen werden, dass die Lampe im Jahre 1000 Stunden zu brennen hat und dass in dieser Zeit, wie in der Einleitung ausgeführt ist, 3 Glühkörper aufgebraucht werden. Bei der schnellen Entwickelung im Beleuchtungswesen wird auch in kurzer Zeit eine Entwerthung des Brenners eintreten, dessen Materialwerth gleich Null zu setzen ist. Nehmen wir eine Entwerthung in 5 Jahren an, so stellen sich die jährlichen Kosten für Brenner und dreimaligen Ersatz auf 5:5 + 3 × 1,50 = 5,50 Mk.

Der Brenner verbraucht stündlich 102 *l* Gas, also in einem Jahre bei 1000stündiger Brenndauer 102 000 *l* = 102 cbm. Kostet 1 cbm 16 Pf., so beläuft sich der Preis für den jährlichen Gasverbrauch auf 16,32 Mk.

Die jährlichen Gesammtkosten stellen sich also auf 5,50 + 16,32 = 21,82 Mk.

Da für 1000 Stunden 3 Glühkörper zu rechnen sind, so brennt durchschnittlich jeder Körper 333,3 Stunden. Aus den Versuchen ergibt sich für diese Brenndauer eine mittlere Helligkeit von 46,1 Hfl. Folglich kostet ein Hfl. jährlich 21,82 : 46,1 = 0,473 Mk. oder 1 Hfl. für 1 Stunde = 0,0473 Pf. und 16 Hfl. für 1 Stunde = 0,757 Pf.

2. Als zweiten Fall nimmt man an, dass der Brenner jährlich 2000 Stunden zu brennen hat, dass aber der Verbrauch an Glühkörpern für 1000 Stunden derselbe bleibt. Dann sind zu zahlen für den Brenner 1 Mk.; für 6 Glühkörper 9 Mk.; für 2000 × 102 *l* = 204 cbm Gas 32,64 Mk., zusammen 42,64 Mk. Die

mittlere Helligkeit ist wiederum für 333,3 Stunden zu nehmen, ergibt also ebenfalls 46,1 Hfl. Mithin kostet 1 Hfl. jährlich 0,926 Mk. oder 1 Hfl. stündlich 0,0463 Pf. und 16 Hfl. stündlich 0,741 Pf.

3. Für 3000 Brennstunden erhält man entsprechend 0,734 Pf.

4. Als vierten Fall nimmt man an, dass Glühkörper in Folge besonderer Umstände länger halten. Man greift auf eine 1000stündige Brennzeit zurück, nimmt aber den Verbrauch von nur zwei Glühkörpern an. Dann betragen die jährlichen Kosten für Brenner, Ersatz und Gas 20,32 Mk. Die mittlere Lichtstärke ist nun aber nicht mehr für 333,3, sondern für 500 Brennstunden zu nehmen und ergibt sich zu 43,2 Hfl. Mithin kostet 1 Hfl. jährlich 0,470 Mk., stündlich 0,0470 Pf. und 16 Hfl. stündlich 0,752 Pf. Fast genau denselben Preis, den man im ersten Fall gefunden hat, findet man auch in diesem Beispiel für die gleiche Lichtstärke; die mittlere Lichtstärke ist indessen im ersten Falle 46,1, in diesem nur 43,2 Hfl.

5. Weiter mag angenommen werden, dass nur 1 Glühkörper während der 1000 Stunden nöthig ist. Die jährlichen Ausgaben belaufen sich dann auf 18,82 Mk.; die mittlere Lichtstärke beträgt 37,7 Hfl. und die Kosten für 1 Hfl. betragen jährlich 0,499 Mk.; stündlich 0,0499 Pf. und für 16 Hfl. 0,798 Pf.

6. Bei 2000 Brennstunden finden wir für die jährlichen Kosten 35,14 Mk., eine mittlere Helligkeit von 33,2 Hfl. und die stündlichen Kosten für 1 Hfl. zu 0,0529 Pf. und für 16 Hfl. 0,846 Pf.

Jährliche Brenndauer in Stunden	1000	2000	3000	1000	1000	2000	3000
Jährliche Kosten für Entwerthung des Brenners	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Jährliche Kosten für Glühkörper . .	4,50	9,00	13,50	3,00	1,50	1,50	1,50
„ „ „ Leuchtgas . .	16,32	32,64	48,96	16,32	16,32	32,64	48,96
Gesammte jährliche Ausgaben . . .	21,82	42,64	63,46	20,32	18,82	35,14	51,46
Mittlere jährliche Lichtstärke . . .	46,1	46,1	46,1	43,2	37,7	33,2	29,9
Kosten in Pfennig für 1 Hfl.-Stunde .	0,0473	0,0463	0,0459	0,0470	0,0499	0,0529	0,0574
„ „ „ „ 16 Hfl.-Stunden	0,757	0,741	0,734	0,752	0,798	0,846	0,918

Rechnet man für den häufig gebrauchten Braybrenner bei 30 Hfl. ∼ 400 *l* in der Stunde, so kostet 1 Hfl. 0,213 Pf., wobei eine Entwerthung des Brenners wegen der geringen Kosten nicht in Betracht gezogen ist. Somit stehen die Preise für den letzten Fall bei Vergleich von Gasglühlicht mit Bray-Brennern im Verhältniss von 57,4 : 213 ∼ 1 : 4. Damit ist aber noch lange kein Urtheil zu Gunsten des Gasglühlichtes zu fällen, da unter anderem das Putzen der Cylinder und die leichte Zerbrechlichkeit der Glühgewebe so wesentliche Factoren sind bei der Bedienung und Unterhaltung des Brenners, dass nur practische Erfahrungen auf diesem Gebiete ausschlaggebend sein können. Von der Farbe und Reflectionsfähigkeit des Gasglühlichtes, sowie dem Einflusse der Feuchtigkeit ist ausserdem bei diesen Erörterungen noch nicht die Rede gewesen, und bei der Beleuchtung der Strassen spielt dies ebenfalls eine sehr bedeutende Rolle.

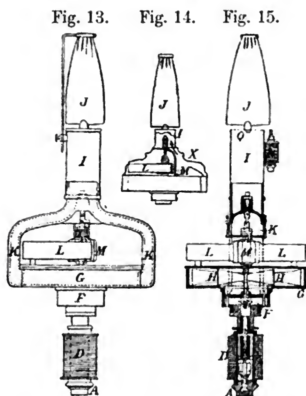
Gasglühlicht-Strassenbeleuchtung bewährt sich nach Muchall (J. Gasbel. 1895, 130).

Glühlichtbeleuchtung mit Wassergas. Nach H. Dicke (J. Gasbel. 1895, 4) gaben mit 180 *l* Wassergas Fahnehjelm'sche Kämme 40 Kerzen, nach 69 Stunden 28 Kerzen, nach 115 Stunden 12 Kerzen, Auerbrenner mit 200 *l* Wassergas 50 bis 70 Kerzen, nach 500 Stunden 40 bis 57 Kerzen, nach 800 Stunden 45 bis 50 Kerzen. Die Ausscheidung des Eisenoxyds aus dem im Wassergase vorhandenen Eisenkohlenoxyd

ist bei beiden Glühkörpern bemerkbar; dasselbe setzt sich bei den Fahnehjelm-Kämmen in geringem Maasse am oberen Ende desselben an und zwar grösstentheils da, wo die Flamme den Kamm weniger trifft, also auch eine Beeinträchtigung des Lichts nicht wesentlich stattfinden kann. Ebenso verhält sich der Ansatz des Eisenoxyds beim Auerstrumpf, auch dort fand man denselben meistens im oberen Theil des Strumpfes. Nach nunmehr 10jährigen Erfahrungen in der Incandescenzbeleuchtung mit Wassergas dürften die so erheblich von der Praxis abweichenden Resultate von Strache entweder ihren Grund darin haben, dass die Rohrleitung, aus welcher das Wassergas den Lampen zugeführt wurde, im Innern, vielleicht in Folge ungenügender Reinigung des Wassergases von seinen Schwefelverbindungen, stark mit Eisenverbindungen bedeckt ist und dieselbe so zu sagen zu einem Eisenkohlenoxydentwickler geworden ist, oder darin, dass sehr eisenhaltiger Koks zur Bereitung des Wassergases verwendet wurde.

Glühlichtbeleuchtung von L. Denayrouze erregt vielfaches Aufsehen. V. B. Lewes erhielt damit für 1 cbm Gas 892 Kerzen (J. Gasbel. 1895, 716). Ferner lässt sich unter Anwendung eines gewöhnlichen Auerbrenners und Londoner Stadtgases für 1 cbm Gas eine Lichtmenge von 446,4 engl. Stundenkerzen erzeugen; dagegen liefert der gleiche Glühkörper ohne Cylinder auf dem Denayrouzebrenner 964 Stundenkerzen. Nach dem engl. Pat. 1895 Nr. 4494 tritt das Gas bei *A* (Fig. 13) durch ein Ventil ein, welches sich an dem beweglichen Eisenkern eines Solenoiden *D* befindet. Ueber dem beweglichen liegt weiter ein fester Eisenkern, durchsetzt von einer Schraube, welche einen verstellbaren Anschlag für den beweglichen Kern bildet, wenn sich derselbe behufs Oeffnung des Ventils hebt. Das Gas steigt durch 4 Längsrinnen an dem festen Eisenkern in die Kammer *F*; in dem Boden derselben sind Röhren befestigt, welche durch etwas weitere Löcher des Deckels führen, so dass um jede Röhre eine ringförmige Oeffnung entsteht, welche aus der Kammer *F* in die Kammer *G* führt. In letzterer liegt das Flügelrad *H*. Das Gas-Luft-Gemisch wird durch 2 Kanäle *K* aus der Kammer *G* in das Rohr *I* geführt, welches durch Drahtgaze *Q* abgeschlossen ist; darüber befindet sich der Glühkörper *J*. Der Elektromotor besteht aus dem Stahlmagnet *L*, befestigt auf Kammer *G*, zwischen dessen Polen die Armatur *M* rotirt, auf

Fig. 13. Fig. 14. Fig. 15.



deren Achse auch das Flügelrad *H* sitzt. Zwei isolirte Bürsten führen dem Commutator den elektrischen Strom zu. Setzt man den Apparat mit einer entsprechenden Stromquelle in Verbindung, so hebt sich der bewegliche Eisenkern in *D* und öffnet das Ventil, während das Flügelrad zu rotiren beginnt. Das in die Flügelradkammer aufsteigende Gas saugt Luft mit und nachdem das Flügelrad eine vollständige Mischung bewirkt hat, gelangt das Gas-Luft-Gemisch in den Brenner. Anstatt durch Kanäle *K* kann das Gas-Luft-Gemisch auch durch eine Kammer *X* dem Brenner zuströmen, wie in Fig. 14 angedeutet. Soll der Brenner für Selbstentzündung eingerichtet werden, so kann der Apparat noch mit Solenoid *N* (Fig. 15) mit Stromunterbrecher versehen werden.

Nach dem Oesterr. Pat. wird das Gas durch das Rohr *a* (Fig. 16) oben zugeführt, wo es durch die hohle Achse *b* eines durch die elektrische Leitung betriebenen kleinen Motors *c* hindurchströmt. Unter dem Motor *c* befindet sich ein Ventilator *d*, dessen Schaufelrad *e* auf der verlängerten Achse *b* des Motors aufgekeilt ist. Wird der Motor in Bewegung gesetzt, so gelangt auch das Schaufelrad *e* in Umdrehung, wodurch die äussere Luft durch die Oeffnungen *f* angesaugt und durch den Kanal *g* in die Mischkammer *h* gedrängt wird. In diese Kammer mündet die hohle Achse *b* mit ihrem unteren Ende ein, welches an dieser Stelle mit Löchern *f'* versehen ist, durch welche das Gas in die Kammer *h* gelangt. Auf diesem Unterende der Achse *b* sind Scheiben *i* angeordnet, welche sich mit dem Motor *c* drehen und so das aus der Leitung strömende Gas und die vom Ventilator zugeführte Luft innig vermischen. Diese brennbare Mischung strömt nun durch das mit einem Hahn *m* versehene Rohr *l* dem Brenner *k* zu, welcher in beliebiger Form aus feuerfestem, lichtemissionsfähigem Material hergestellt ist; in Fig. 16 ist derselbe als Sternplatte *n* dargestellt. Diesem z. B. aus Magnesia bestehenden Stern strömt das brennbare Gemisch durch eine grosse Anzahl von Löchern *o* zu, welche der Sternform entsprechend angeordnet sind. — Dieser Stern kann durch Dochte, Strümpfe oder Körbe ersetzt werden, welche aus ähnlichem leucht- und widerstandsfähigen Material hergestellt sind. Alle rotirenden Theile dieser Anlage, der elektrische Motor, Ventilator und die Mischvorrichtung sind von einem Gehäuse *p* umschlossen. — Noch besser soll

Fig. 16.

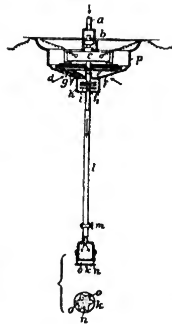
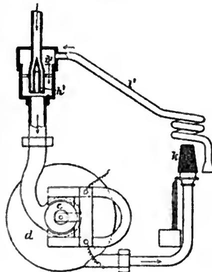


Fig. 17.



die Anordnung Fig. 17 (S. 73) sein, bei welcher Gebläse *d* und Motor *c* zwischen den Zuströmestellen der im Rohre *l'* vorgewärmten Luft und des Gases und dem eigentlichen Brenner *k* angebracht ist. Das Gas strömt in feinen Strahlen durch Oeffnungen eines Mundstückes *h'*, während die warme Luft neben dem kegelförmigen Rohre *i'* zugeführt wird.

Strahlende Wärme irdischer Lichtquellen. M. Rubner (Arch. Hygiene 23, 87) bespricht die Wirkung der Wärmestrahlung auf den Menschen. Reichenbach fühlte die Strahlen eines Argandbrenners bei 68 cm Abstand, die Wärme desselben bei 47 cm und hochgradige Störung bei 23 cm, alles bei etwa 14° Lufttemperatur. Im warmen Zimmer trat das Wärmegefühl vom Argandbrenner schon bei 70 cm auf und bei 35 cm war die Einwirkung schon recht lästig. Zum Messen der strahlenden Wärme empfiehlt Rubner die Thermosäule. Versuche bei 12° Zimmertemperatur ergaben nun beim Argandbrenner:

Empfindung	Wärme auf 1 qc in 1 Minute
Fühlbare Wärme	0,0316 cal. [1]
Belästigend	0,0516
Unerträglich für die Dauer	0,0578

Die Reichenbach'schen Versuche ergaben umgerechnet:

	Niedrige Zimmertemperatur		Hohe Zimmertemperatur	
	Entfernung der Lampe in cm	Strahlung auf 1 qc in cal.	Entfernung der Lampe in cm	Strahlung auf 1 qc in cal.
Eben bemerkbar .	68	0,042	92	0,023
Deutlich „ .	63	0,050	75	0,035
Hitzegefühl . . .	47	0,090	61	0,053
Unerträglich . .	23	0,374	34	0,171

Rubner fand bei 17 bis 18° Zimmertemperatur mit einer völlig berussten Edisonlampe und einem Auer'schen Gasglühlicht:

	Auf 1 qc in 1 Min. cal. Dunkle Edisonlampe	Gasglühlicht
Grenze der Wahrnehmbarkeit	0,034	0,036
Warm	0,061	0,051
Sehr warm	0,106	0,171
Heiss	0,371	—

Das Wärmegefühl ist also unabhängig von der Art der Lichtquelle. Als praktischen Grenzwerth sieht Rubner eine Bestrahlung von 0,05 cal. auf 1 qc in 1 Minute an. Das Wärmegefühl durch Bestrahlung ist mit Erhöhung der Hauttemperatur verbunden. Eine eben fühlbare Bestrahlung entsprach einer Hauttemperatur um 0,94°, als Wärme wurde

1) cal. = kleine Wärmeeinheiten, d. h. w = 1000 cal.

eine Erhöhung von 1,23 bis 1,49° bemerkt und störend war eine Wärmezunahme von 2,77°. Ein Theil der unangenehmen Wirkung scheint durch Feuchtigkeitsentziehung veranlasst zu werden. (Vgl. J. 1891, 64.)

Beziehung der strahlenden Wärme zum Lichte. Nach M. Rubner (Arch. Hygiene 23, 299) verringern die Zugcylinder meist die Wärmestrahlung. Die Strahlung betrug:

	Lichtstärke	Berechnet auf 1 Kerze				
		Wärme Gesammt I w	Wärme Nach Abz. d. Wasserdampfes II w	Stündliche Strahlung w	Die strahlende Wärme macht Proc. der Wärme I	II
Paraffinkerze	1	79	70	10,8	13,6	15,3
Schnittbrenner	18	87	79	8,2	9,4	11,2
Argand	24	55	50	7,0	12,7	14,0
Auerlicht	57	9	8	1,4	15,7	17,4
Erdöllampe	37	42	39	10,8	25,0	26,6
Elektr. Glühlicht	70	—	4	2,5	—	71,0

Versuche über leuchtende Strahlung ergaben:

	Die Strahlung besteht aus Proc. leuchtender Strahlung	Die Strahlung besteht aus Proc. dunkler Strahlung	Wärmeäq. des Lichtes in cal. die Stunde
Stearin	4,38	95,62	608
Amylacetat	3,19	96,81	516
Paraffin	3,27	96,72	382
Schnittbrenner	2,69	97,31	275
Elektrisches Glühlicht	4,27	95,73	113
Bogenlicht	5,81	94,19	86
Auerlicht	4,85	95,15	85
Magnesium	12,00	88,10	65

Bei unseren Beleuchtungseinrichtungen gibt es demnach kein einheitliches Wärmeäquivalent des Lichtes, den gleichen Lichtentwickelungen entsprechen sehr ungleiche Aufwände an Energie. — Versuche über die Kraftverluste und das Wärmeäquivalent des Lichtes ergaben:

	Heisse Gase w	Wasserverdampfung w	Dunkle Strahlung w	Leuchtende Strahlung w	Leuchtende Strahlung in Proc. der Gesammtenergie
Paraffin	59,7	8,7	10,4	0,35	0,446
Schnittbrenner	70,9	8,1	8,0	0,22	0,352
Auerlicht	6,5	0,9	1,3	0,08	0,750
Elektr. Glühlicht	1,0	—	2,3	0,26	7,144

Rubner hat ohne Kenntniss der Berechnungen von Langley, welcher die Wahrnehmungsfähigkeit verschiedenfarbigen Lichtes in einer halben Stunde feststellte, den annähernden Grenzwerth für die Lichtempfindung bei einer Kerzenflamme festgestellt. Er geht davon aus, dass nach Tyndall in einer klaren Nacht die Flamme einer Kerze eine englische Meile weit gesehen werden kann. Eine englische Seemeile beträgt 1850 m. Die Gesammtstrahlung einer Kerze in dieser Entfernung wird also, wenn bei 37,5 cm Abstand n Mikrocal. vorhanden sind: $\frac{n \cdot 37{,}5^2}{185\,000^2}$ oder für die Paraffinkerze = 0,00000003526 Mikrocal. auf 1 qc und 1 Minute. Für den Pupillendurchmesser = 6,1 mm wird die Oeffnung = 29 qmm, sonach die ins Auge tretende Strahlungsmenge = 0,000000010227 Mikrocal. für 1 qc, davon ist das Aequivalent der leuchtenden Strahlung 3,27 Proc., also

= 0,0000000003342 Mikrocal.
= $0{,}3342 \cdot 10^{-9}$ Mikrocal.

Die Masse eines Zapfens betrage rund 650 Cubikmikren $\left(\frac{1 \text{ cbmm}}{1\,000\,000}\right)$ und es vertheile sich der Kraftwechsel des Menschen auf alle Zellen gleichmässig, dann macht der Umsatz für 1 mg und 1 Min. berechnet nicht mehr als 0,0293 Mikrocal. und die Wärmeeinheiten nach dem zur Erwärmung einer Cubikmikre nothwendigen Wärmebedarf als Einheit gerechnet = 0,0000000293 Mikrocalorien und für ein Element 0,0001941 Mikrocal. Der Reiz einer minutenlangen Einwirkung des Lichtes wäre in derselben Einheit (Mikrocal.) = 0,0000000003342, der Reiz beträgt annähernd 0,0026 Proc. des Umsatzes. Der Reiz ist ausserordentlich klein gegenüber den stofflichen Vorgängen. Es wäre ja möglich, dass nur sehr kleine Partien der Zelle des Stäbchens oder Zapfens dem Zwecke der Lichtwahrnehmung dienen. — Da 35 Mikrocal. eben ausreichen, ein Gefühl hervorzurufen, so besteht zwischen Licht und Wärmereiz annähernd das Verhältniss 35 : 0,0000000003342 d. h. 105 Milliarden. — Ist 1 Erg. = $\frac{\text{mk}}{98\,000\,000}$, dann ist 1 w = 41 650 Mill. Erg. oder 1 Mikrocal. = 41 650 Erg. Das mechanische Wärmeäquivalent der wahrnehmbaren Strahlen ist demnach $0{,}116 \cdot 10^{-6}$ Erg. für ½ Std. oder rund $\frac{1}{8\,900\,000}$. Diese für gemischtes Licht geltende Zahl fällt innerhalb der von Langley bestimmten Zahlen für einfarbiges Licht. — Aus dieser minimalen, zur Lichtempfindung nöthigen Energie erklärt sich, weshalb in den Zellen der Leuchtkäfer ohne bemerkenswerthe Veränderung der Organisation Licht entstehen kann bei dem geringen, hierzu nothwendigen Stoffumsatz.

Wärmestrahlung von Beleuchtungsvorrichtungen bestimmte M. Rubner (Arch. Hygiene 24, 297). Nicht nur die Flammen, sondern auch die Lampentheile strahlen Wärme aus. In folgender Tabelle

ist die Gesammtwärme berechnet für 1 Kerzenhelligkeit nach Abzug der latenten Wärme des Wasserdampfes für die Stunde in w, die strahlende Wärme für 1 Kerze auf 1 qc, 1 Minute und 37,5 cm Abstand in cal.

	Flamme hatte Kerzenstärke	Auf 1 Kerze	
		Gesammtwärme in 1 Stunde w	Strahlende Wärme in 1 Min. cal.
Wachskerze	1	?	0,01158
Paraffinkerze	1	73	0,01015
Talgkerze	1	77	0,01055
Stearinkerze	1	82	0,01095
Leuchtgas, Einloch	1	110	0,01053
„ Schnitt	6—16	73	0,00776
„ „	20—24	—	0,00533
„ Argand	20	48	0,00693
„ „	34	48	0,00760
„ Auer, neu	65	8	0,00116
„ „ „	57	8	0,00129
Erdöl, Flachbrenner	3	76	0,01354
„ Duplexbrenner	17	43	0,01697
„ Rundbrenner	50	30	0,01322
Elektrisches Glühlicht	11	2	0,00253
„ „	30	6	0,00299
„ „	70	3	0,00238

Als Ausnutzbarkeit der Leuchtkraft bezeichnet Rubner die in Meterkerzen ausgedrückte Lichtmenge, wenn die Flamme so weit genähert wird, dass sie in Hinsicht auf Strahlung den gesundheitlichen Anforderungen genügt. Ist K die Constante für die Strahlung für 1 Kerzenhelligkeit, N Anzahl der Kerzen, E die Entfernung, auf welche K bezogen wird, Gr der Grenzwerth, so ist der Abstand

$$\frac{KE^2}{Gr} = x^2$$

oder allgemein:

$$x = \frac{KNE^2}{Gr} \cdot x\sqrt{\frac{KNE^2}{Gr}}.$$

Die auf eine in Abstand x befindliche Fläche fallenden Meterkerzen sind

$$\frac{100^2 \cdot N}{x^2}.$$

Verbrennungsproducte des Leuchtgases. Nach H. Ch. Geelmuyden (Arch. Hygiene 22, 102) lieferte die Flamme eines Schnittbrenners und eines Argandbrenners keine Kohlenwasserstoffe oder Kohlenoxyd, wohl aber der Auerbrenner; in einem Versuche entwichen bei letzterem 2 Proc. des im Leuchtgase vorhandenen Kohlen-

stoffes unvollständig verbrannt (vgl. J. 1894, 114), doch erreicht diese Luftverunreinigung nicht die Schädlichkeitsgrenze. 100 *l* Verbrennungsgase enthielten neben 2 bis 3 Proc. Kohlensäure nur 0,22 bis 0,4 mg Salpetrigsäure; Blausäure konnte nicht nachgewiesen werden. Die Angaben über Bildung von Kohlensäure, Wasser und Wärme stimmen mit früheren wesentlich überein (vgl. J. 1883, 1230; 1891, 66).

Hamburger Leuchtgas. Nach M. Dennstedt und C. Ahrens (Jahrb. Hamb. wiss. Anst. Sonderabdr.) enthielt 1 cbm Hamburger Leuchtgas im J. 1886 durchschnittlich 0,59 g Schwefel, 1893 aber 1,08 g, ferner 5,6 mg Ammoniak. Der Gehalt an Kohlensäure betrug in 7 Jahren 0,88 bis 1,79 Proc. Schwefelwasserstoff konnte nicht nachgewiesen werden. Von dem Gesammtschwefel waren 20 bis 37 Proc. als Schwefelkohlenstoff vorhanden. Gesammtanalysen [1]) ergaben:

Kohlensäure	0,95	bis	1,30	Proc.
Schwere Kohlenwasserstoffe	2,85	„	3,95	
Kohlenoxyd	6,30	„	7,20	
Methan	28,90	„	31,90	
Wasserstoff	49,50	„	54,70	
Sauerstoff	0	„	0,90	
Stickstoff	3,50	„	8,80	

Beim Abkühlen auf — 7 bis — 10° wurden 0,16 bis 0,26 g flüssige Kohlenwasserstoffe abgeschieden, welche wesentlich aus Benzol, Toluol, Xylol bestanden, ferner Styrol, Inden, Schwefelkohlenstoff und Thiophen enthielten, sowie Pyridin, Picolin u. dgl. Der gesammte Schwefel des Leuchtgases in der leuchtenden wie auch in der entleuchteten Flamme verbrennt zu freier Schwefelsäure.

Schwefligsäure in den Verbrennungsproducten des Leuchtgases. Nach O. Collan (Z. anal. 1895, 148) verbrennt der Schwefel des Leuchtgases zu Schwefligsäure; nur 1 bis 7 Proc. desselben gehen in Schwefelsäure über.

Nach weiteren Versuchen von Dennstedt u. Ahrens (Z. angew. 1895, 337) ist die Menge der Schwefelsäure, die in der Flamme selbst gebildet wird, verhältnissmässig gering; die gleichzeitig gebildete schweflige Säure wird aber, bevor sie durch die natürliche Ventilation abgeführt sein kann, in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft und dem bei der Verbrennung entstehenden Wasserdampf gleichfalls zu Schwefelsäure oxydirt. Diese wird in geschlossenen Räumen so gut wie vollständig zurückbleiben und die bekannten schädlichen Wirkungen ausüben.

Bildung von Stickstoffverbindungen bei der Verbrennung. Nach L. J. de Nagy Ilosva (Bull. chim. 11, 272) werden bei der Verbrennung von 1 k

---

1) Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, Vieweg) S. 284.

Leuchtgas	0.0771 g N zu Stickstoffsäuren	und 0,0052 g N zu NH_3
Wasserstoffgas . . .	0,3286 „ „ „ „	„ 0,0236 „ „ „ „
Kohlenoxyd	0,0147 „ „ „ „	
bei 600° ausgeglühte Holzkohle	0,1270 „ „ „ „	„ 0,3679 „ „ „ „
bei 600° ausgeglühten Koks	0,1756 „ „ „ „	„ 0,1289 „ „ „ „

Berechnet man die Menge atmosphärischen Stickstoffs, welche durch Verbrennung der jährlich geförderten Steinkohlen (390 Mill. Tonnen) in Verbindungen übergeführt werden, die für die Pflanzen assimilirbar sind, so ergeben sich etwa 46 000 t, also weit weniger, als nach Boussingault der Erde zugeführt werden. Demnach müsste die Menge Stickstoff, welche durch die elektrischen Erscheinungen oxydirt wird, weitaus diejenige übersteigen, welche durch die Verbrennungsprocesse secundär in Stickstoffoxyde übergeführt wird. Ilosva nimmt an, dass bei der Verbrennung vorzugsweise Stickstoffbioxyd entstehe, und dass dasselbe einen normalen Bestandtheil der Atmosphäre bilde. Dieses Gas verursache die Erscheinungen, welche man gewöhnlich dem Ozon zuschreibe.

Flammenlöschende Atmosphären. Nach Clowes und E. Feilmann (J. Chemical 1895, 345) verlöschten die Flammen in einem abgeschlossenen Raume, wenn die Luft folgende Zusammensetzung angenommen hatte:

Flammen:	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
Alkohol	14,9	80,75	4,35
Paraffin-Lampenöl . .	16,6	80,40	3,00
Colzaöl und Paraffin . .	16,4	80,50	3,10
Kerze	15,7	81,10	3,20
Wasserstoff	5,5	94,5	—
Kohlenoxyd	13,35	74,4	12,25
Methan	15,6	82,1	2,30
Kohlengas	11,35	83,75	4,90

Elektrische Beleuchtung. Bogenlicht-Reflector von Helios (D. R. P. Nr. 82 229). — Scheinwerfer für Glühlampen von E. Tilmann und Ch. K. Lexow (D. R. P. Nr. 80 664). — Hängearm für Glühlampen von O. C. White (D. R. P. Nr. 79 192). — Lampenschirm von E. D. Cooke (D. R. P. Nr. 79 606).

Europäische Glühlampen untersuchte D. Paislay (Elektrot. 1895, 658).

Lichtmessung. Die Abhängigkeit der Hefnerlampe von der Beschaffenheit der atmosphärischen Luft untersuchte E. Liebenthal (Elektrot. 1895, 655). 1. Abhängigkeit von der Feuchtigkeit der Luft. Bei den photometrischen Messungen der Hefnerlampe mittels einer constanten elektrischen Vergleichslichtquelle stellte sich heraus, dass die Lichtstärke der Hefnerlampe im Laufe eines Jahres beträchtlichen Schwankungen unterworfen ist. Aus verschiedenen Gründen war es wahrscheinlich, dass hauptsächlich die Feuchtigkeit diese Lichtstärkenänderungen veranlasse. Messungen mit einem Haarhygrometer bestätigten die Richtigkeit dieser Annahme. Noch schärfer trat die Form

dieser Abhängigkeit hervor, als im November 1893 ein Assmann'sches Aspirationspsychrometer angewandt wurde. Mit diesem sind im Ganzen 316 Beobachtungen ausgeführt worden. Ein anschauliches Bild der im Laufe der Zeit vorkommenden Schwankungen bietet die folgende Tabelle, welche für das Jahr vom 1. April 1894 bis 1. April 1895 die Monatsmittel der beobachteten Lichtstärken und Feuchtigkeiten, sowie deren Maxima und

Monat	Feuchtigkeit			Lichtstärke		
	Mittel	Minimum	Maximum	Mittel	Maximum	Minimum
1894						
April . . .	9,14	6,91	12,05	0,999	1,012	0,980
Mai . . .	10,29	6,98	16,37	0,994	1,009	0,959
Juni . . .	12,31	8,94	14,83	0,979	1,005	0,959
Juli . . .	14,43	11,48	18,48	0,970	0,988	0,948
August . .	13,35	11,94	16,50	0,972	0,981	0,956
September .	11,07	8,16	15,43	0,986	1,001	0,958
October . .	10,44	8,51	12,52	0,991	1,016	0,977
November .	8,87	6,13	12,11	1,000	1,017	0,977
December .	7,18	6,05	8,18	1,009	1,021	1,001
1895						
Januar. . .	6,11	3,27	8,24	1,016	1,033	1,006
Februar . .	5,25	3,18	6,95	1,019	1,033	1,005
März . . .	6,77	4,71	8,13	1,010	1,022	1,002

Minima enthält. Als Lichteinheit wurde dabei der Mittelwerth derjenigen Lichtstärken zu Grunde gelegt, welche eine grössere Anzahl von Hefnerlampen innerhalb mehrerer Jahre zeigten. Zum Messen der Flammenhöhe der Hefnerlampe wurde ein Kathetometer benutzt. Die Feuchtigkeit x wurde in Liter auf 1 cbm trockene, kohlensäurefreie Luft gemessen. Es ist demnach

$$x = 1000 \frac{e}{b - e - e_1},$$

wenn e die aus der psychrometrischen Differenz $(t - t')$ nach der Sprung'schen Formel

$$e = e' - \frac{1}{2} (t - t') \cdot \frac{b}{755}$$

ermittelte Wasserdampfspannung und e_1 den im vorliegenden Falle für die Rechnung zu vernachlässigenden Partialdruck der in der Luft vorhandenen Kohlensäure bezeichnet. Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die Hefnerlampe im März, April und Mai, sowie October und November nahezu die Lichtstärke $y = 1$ besass, während dieselbe in den Monaten Juni bis September durchschnittlich um 2 Proc. zu klein, und in den Monaten December, Januar und Februar um denselben Betrag zu gross war. Freilich sind die Schwankungen in den einzelnen Monaten nicht unbedeutend; für den Monat Mai ergibt sich z. B. sogar ein Betrag von 5 Proc. Die kleinste Lichtstärke von 0,948 wurde im Juli und die

grösste von 1,033 im Januar und Februar erhalten. Mithin betrug während des in Betracht kommenden Jahres die Schwankung der Lichtstärke 8,5 Proc. — Zu bemerken ist ferner noch, dass während dieses Jahres die mittlere Abweichung der Lichtstärke von dem mehrjährigen Mittelwerth $\pm$ 1,78 Proc. betrug. — Sowohl die graphische Darstellung, wie die Rechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate zeigen, dass die Lichtstärke y der Hefnerlampe sich mit hinreichender Genauigkeit als lineare Function der Luftfeuchtigkeit x darstellen lässt, und zwar ergibt sich innerhalb des untersuchten Feuchtigkeitsgebietes von 3 bis 18 *l*

$$y = 1{,}049 - 0{,}0055\,x \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

bezw.

$$y = 1{,}049\,(1 - 0{,}0053\,x) \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

Mithin nimmt die Lichtstärke mit wachsendem Wasserdampfgehalt stetig ab und zwar für jedes Liter um 0,0055 der zu Grunde gelegten Einheit, d. h. durchschnittlich um etwa 0,55 Proc. — Die Lichtstärke der Hefnerlampe lässt sich demnach unter Berücksichtigung der Luftfeuchtigkeit aus der Gleichung (1) im Mittel bis auf $\pm$ 0,4 Proc. genau berechnen. — Daraus ergeben sich bezüglich der Definition des Hefnerlichtes folgende wichtige Schlüsse. Bei der ursprünglichen Definition der Lichteinheit war die Feuchtigkeit der Luft nicht in Rücksicht gezogen. Da die hieraus folgenden Schwankungen nach dem Vorhergehenden im Mittel $\pm$ 1,78 Proc. betragen, so genügt die ursprüngliche Definition des Hefnerlichtes für nahezu alle technischen Zwecke. Verlangt man eine weitergehende Genauigkeit, so muss jedoch eine Angabe des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft in die Definition der Lichteinheit aufgenommen werden. Man würde also festzusetzen haben, für welchen Feuchtigkeitsgehalt man die Lichtstärke der Hefnerlampe gleich 1 nehmen will. Aus praktischen Gründen empfiehlt es sich, einen mittleren Feuchtigkeitsgrad hierbei zu wählen. In Wirklichkeit war dies, bevor man die zahlenmässige Beziehung der erwähnten Grössen festgestellt hatte, seitens der Reichsanstalt schon dadurch geschehen, dass sie alle ihre Messungen auf den Mittelwerth derjenigen Lichtstärken als Einheit bezog, welche eine Reihe von Hefnerlampen innerhalb eines Zeitraumes von mehreren Jahren zeigten. Dieser Werth entspricht nach Gleichung (1), welche

$$y = 1,\ \text{für}\ x = 8{,}8\ l$$

ergibt, einem Feuchtigkeitsgehalt von 8,8 *l*. Die von der Reichsanstalt bei deren amtlichen Prüfungen als „Hefnerlicht“ bezeichnete Lichteinheit ist sonach die Lichtstärke der Hefnerlampe bei einem Feuchtigkeitsgehalt der Luft von 8,8 *l* auf 1 cbm trockene Luft. Es empfiehlt sich hierbei, in die Formel für die Lichtstärke y die Feuchtigkeit, durch die Wasserdampfspannung e ausgedrückt, einzuführen, da letztere einfacher als die oben dem Volumen nach definirte Feuchtigkeit zu bestimmen ist. Es hängen dann Lichtstärke und Dunstspannung durch folgende Gleichung zusammen:

$$y = 1{,}050 - 0{,}0075\,e \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

Da nun die Dunstspannung e durch die Formel $e = e_1 \frac{p}{110}$ gefunden wird, wo e_1 die Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes bei der beobachteten Temperatur t und p die relative Feuchtigkeit in Procenten bezeichnet, und da ferner an sehr heissen Tagen die Temperatur im Beobachtungsraume bis zu 26° stieg, bei der die Maximaldunstspannung 25,0 mm beträgt, so entspricht einem Fehler von 4 Einheiten in der Bestimmung der relativen Feuchtigkeit ein Fehler bis zu 1,0 mm in der Bestimmung der Dunstspannung e, mithin nach Gleichung (3) ein Fehler von 0,7 Proc. in der Bestimmung der Lichtstärke. Für die Zwecke der Praxis lässt sich der Gleichung (3), indem wir setzen

$$0{,}0075 \,.\, \frac{e_1}{100} = \alpha,$$

die bequemere Form geben:

$$y = 1{,}050 - \alpha \,.\, p \qquad (4)$$

Wenn wir nun für die bei den Messungen in Betracht kommenden Temperaturen von 16° bis 26° die Grösse α aus der Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes berechnen und diese Werthe in die Gleichung (4) einsetzen, erhalten wir die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werthe für die Lichtstärke; die verticalen Spalten beziehen sich auf die von 16° bis 26° um je 1° fortschreitende Temperatur und die horizontalen Spalten auf den relativen Feuchtigkeitsgehalt von 10 bis 90 Proc.

Relative Feuchtigkeit in Procent	Temperatur des Beobachtungsraumes					
	16°	18°	20°	22°	24°	26°
10	1,040	1,038	1,037	1,035	1,033	1,031
20	1,030	1,027	1,024	1,020	1,017	1,012
30	1,019	1,015	1,011	1,006	1,000	0,994
40	1,009	1,004	0,998	0,991	0,983	0,975
50	0,999	0,992	0,984	0,976	0,966	0,956
60	0,989	0,980	0,971	0,961	0,950	0,937
70	0,979	0,969	0,958	0,946	0,933	0,918
80	0,968	0,957	0,945	0,932	0,916	0,900
90	0,958	0,946	0,932	0,917	0,900	0,881

Zur Erläuterung dieser Tabelle möge folgendes Beispiel dienen:
Die Temperatur des Beobachtungsraumes betrage 20°;
das benutzte Haarhygrometer zeige 77 Proc. an, und
das bei dieser Feuchtigkeit beobachtete Lichtstärkenverhältniss zwischen der zu prüfenden Lichtquelle und der Hefnerlampe betrage 18.

Alsdann ist:
die wirkliche relative Feuchtigkeit 77 — 17 = 60 Proc.;
mithin nach dieser Tabelle die Lichtstärke der Hefnerlampe gleich 0,971 Hefnerlicht;
folglich die Lichtstärke der zu prüfenden Lampe 18 × 0,971 = 17,5 Hefnerlicht.

Abhängigkeit vom Luftdruck. In Uebereinstimmung mit früheren Versuchen in einem pneumatischen Cabinet ergibt sich, dass dieser Einfluss innerhalb der beobachteten Schwankungen zwischen 735 und 775 mm nur ein geringer ist. Nennen wir nämlich Δy die dem Barometerstande b entsprechende Aenderung in der Lichtstärke, so gewinnen wir aus sämmtlichen Messungen die Gleichung

$$\Delta y = -0{,}0032 + 0{,}00011\,(b - 730) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

die sich auch schreiben lässt:

$$\Delta y = 0{,}00011\,(b - 760) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Aus dieser Gleichung, die natürlich nur unter der wohl zutreffenden Voraussetzung gültig ist, dass genügend Beobachungsmaterial vorliegt, würde folgen, dass sich die Formel (1) auf einen Luftdruck von 760 mm bezieht und dass einer Barometerschwankung um 40 mm eine Aenderung der Lichtstärke um nur 0,4 Proc. entspricht.

Einfluss der Kohlensäure. Zur Ermittelung dieses Einflusses sind vier Versuchsreihen in der Weise ausgeführt worden, dass aus einer Kohlensäurebombe Kohlensäure in das vorher gut gelüftete Photometerzimmer eingeführt und gleichzeitig mit den photometrischen Messungen auch der Kohlensäuregehalt nach der Hempel'schen Methode, sowie auch die Feuchtigkeit bestimmt wurde.

Bezeichnet nun y die Lichtstärke und x' den dazu gehörigen Kohlensäuregehalt in Liter auf 1 cbm trockene, kohlensäurefreie Luft, so ergibt sich die von 0,6 *l* bis 13,7 *l* Kohlensäure geltende Formel

$$y = 1{,}012 - 0{,}0072\,x' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

in der die erste Constante auf der rechten Seite sich auf die Lichtstärke bei der den Beobachtungen zu Grunde gelegten mittleren Feuchtigkeit bezieht. Demnach entspricht einer Aenderung des Kohlensäuregehaltes um 1 *l* eine Aenderung der Lichtstärke um 0,0072 Hefnerlicht, d. h. um etwa 0,7 Proc. — Aus dem Vergleiche der Formeln (1) und (7) geht hervor, dass gleiche Volumina Wasserdampf und Kohlensäure die Lichtstärke um ungleiche Beträge erniedrigen, die sich wie 1 : 1,30 verhalten. Wenngleich nun auch dem Volumen nach die Kohlensäure die Lichtstärke in höherem Maasse als der Wasserdampf beeinflusst, so tritt in Wirklichkeit der Einfluss der Kohlensäure wegen ihrer geringeren Mengen gegen die Einwirkung der Feuchtigkeit zurück. Im frisch gelüfteten Photometerzimmer der Reichsanstalt schwankte der Kohlensäuregehalt der Luft zwischen 0,62 und 0,93 *l*, und dieser Schwankung entspricht eine Lichtstärkeänderung von 0,2 Proc., die vollständig innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt. Wir sehen also, dass in einem hinreichend grossen, gut ventilirten Photometerraum die Kohlensäure einen schädlichen Einfluss nicht ausübt. Sehr kleine Räume, insbesondere alle ringsum geschlossenen photometrischen Apparate geben zu erheblichen Fehlern Anlass, da sich in denselben die Luft durch Zumischung von Wasserdampf und Kohlensäure und durch Sauerstoffentziehung sehr bald in bedeutendem Maasse verschlechtert. — Versuche mit der Pentanlampe ergaben, dass diese viel weniger zuverlässig ist, als die Hefnerlampe.

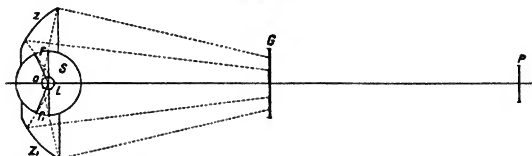
Lumenmeter von A. Blondel (C. r. 120, 311) dient zur Messung der mittleren sphärischen Helligkeit der Lichtquellen. Derselbe wendet sich gegen den Ausdruck „Lichtmenge", welcher im Widerspruch steht zu den Definitionen über die Wärmestrahlung, über den Magnetismus und die Elektricität. Er führt statt dessen in seinen Betrachtungen einen neuen Begriff, denjenigen des „Lichtflusses" (flux) ein, entsprechend dem Kraftflusse eines Magnetfeldes. Als Einheit des Lichtflusses wird diejenige Grösse angenommen, welche 1 qm einer Fläche empfängt, die ausgesetzt ist der Beleuchtung einer Kerze (pyr = $^1/_{20}$ Violle) in der Entfernung von 1 m (1 lux); Blondel nennt diese Einheit „lumen" und einen Apparat zur Messung des Lichtflusses „Lumenmeter". Die mittlere sphärische Helligkeit einer Lichtquelle ist dann gleich dem Gesammtbetrag ihres Lichtflusses multiplicirt mit dem Factor $\frac{1}{4\pi}$. (Vgl. J. Gasbel. 1895, 517.) — Der Grundgedanke der Versuchsanordnung Blondel's ist in Fig. 18 gegeben. Die zu photometrirende Lichtquelle L ist von einem Silberspiegel M umgeben, welcher die unter einem Winkel von 180° ausgestrahlte Lichtmenge empfängt und gegen die diffus durchscheinende Fläche G reflectirt, während die directe Beleuchtung von G durch den kleinen undurchsichtigen Schirm B verhindert wird. Die Platte G, welche aus Milchglas oder einem optisch ähnlich wirkenden Material besteht, wird dadurch an den getroffenen Stellen selbstleuchtend und ihre Helligkeit wird mit irgend einem Photometer P bestimmt. Durch die Multiplication mit 2, oder bei unsymmetrischen Lichtquellen unter Zuhilfenahme einer zweiten Messung, nachdem die Lichtquelle um 180° um eine verticale Achse gedreht worden ist, hat man die Gesammtgrösse des Lichtflusses der Messung unterworfen, bei deren Berechnung man natürlich den Reflexionscoefficienten des Spiegels M und den Schwächungscoefficienten der Platte G berücksichtigen muss. Von der Erwägung ausgehend, dass der Reflexionscoefficient des Spiegels M mit dem Einfallswinkel der Strahlen veränderlich, also nicht für alle Zonen derselbe sei, schlägt Blondel vor, nicht den halben Lichtfluss zu messen, sondern nur einen gewissen Bruchtheil davon, für welchen dieser Coefficient als constant angesehen werden kann. Er erreicht dieses, indem er die Lichtquelle L in eine undurchsichtige, innen geschwärzte Kugel S einschliesst (Fig. 19), welche aus einem ringsum laufenden Spalt ff_1 nur einen Lichtbüschel von 18° Oeffnungswinkel austreten lässt. Bei dieser Anordnung muss dann das erhaltene Resultat, vorausgesetzt, dass die Lichtausstrahlung um die verticale Achse überall dieselbe ist, nur mit 10 multiplicirt werden, um den ganzen Lichtfluss zu erhalten, da die Oeffnung ff_1 $^1/_{10}$ der Kugeloberfläche einnimmt. Das aus der Kugel austretende ringförmige Lichtbüschel wird an dem Spiegel zz', welcher einen Theil

Fig. 18.



eines Umdrehungsellipsoides bildet, reflectirt, in dem einen Brennpunkte *o* befindet sich die Lichtquelle *L*, in dem anderen 3 m entfernten der diffus reflectirende Schirm *G*, auf welchem das Bild der Lichtquelle entsteht. Dieses Bild wird dann wie in der ersten Anordnung durch ein

Fig. 19.



Photometer photometrirt. — Dieser von Blondel „Lumenmeter" genannte Apparat wurde von Sautter, Harlé & Cp. in Paris construirt, kostet aber 1900 Frcs., da die Herstellung des elliptischen Spiegels sehr schwierig ist. M. J. Rey berichtete in einem Vortrage der Société internationale des Electriciens am 1. Mai 1895 über Versuche mit diesem Lumenmeter. Zunächst musste das Lumenmeter tarirt werden. Das geschah, indem eine Lichtquelle von bekannter Helligkeit ihrer in horizontaler Richtung ausgesandten Strahlen in den Mittelpunkt des Apparates gebracht und nur ein ganz schmaler, nur die in horizontaler Richtung austretenden Strahlen durchlassender Schlitz in der Kugelhülle *S* offen blieb. Da die Helligkeit der Lichtquelle 2 Carcel = 19,24 Kerzen (pyrs) und die Fläche des Schlitzes = 0,154 der Flächeneinheit war, so strahlte von dem Spiegel *zz'* die Lichtmenge von 2,96 lumens. Die hierdurch hervorgebrachte Beleuchtung der matten Glasscheibe *AB* wurde zu 0,0084 Carcels bestimmt, woraus hervorgeht, dass 1 lumen bei diesem Apparate gleich 0,0028 Carcel war. Durch ebenso angestellte Versuche mit einer Bogenlampe von vorher bestimmter Helligkeit ergab sich 1 lumen zu 0,0030 Carcels. Um zu zeigen, um welche Grössen es sich handelt, seien die Ergebnisse einiger Versuche angeführt, welche Rey über den ganzen Lichtfluss einer elektrischen Bogenlampe mit verschiedenen Stromstärken und Kohlen von verschiedenen Durchmessern machte:

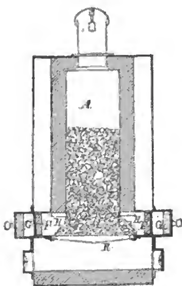
Stromstärke Ampère	Spannung Volts	Durchmesser der Kohlen		
		obere 21 mm untere 13 mm	obere 18 mm untere 12 mm	obere 15 mm untere 8 mm
4	43	—	—	1 660 lumens
6	43	1 000 lumens	—	—
8	43	—	3300 lumens	—
10	43	6 660 „	—	—
12	44	—	5660 „	—
20	44	7 900 „	—	21 330 „
25	44	9 430 „	—	33 830 „
30	45	16 260 „	—	46 330 „
35	46	28 100 „	—	61 330 „

Bei der stärksten gemessenen Lichtmenge von 61 330 lumens hatte also, da 1 lumen einer Helligkeit der matten Scheibe *AB* von 0,003 Carcel entspräche, diese matte Scheibe die Helligkeit von etwa 180 Carcels = etwa 2000 Hefnerlicht.

Heizgas.

Gasgenerator mit rechteckiger Erweiterung über dem Roste. Nach H. Neumann (D. R. P. Nr. 77 529) ist der untere Theil *H* (Fig. 20) des Schachtes *A* ⊥-förmig gestaltet und rechteckig ausgebildet, und zwar in einer solchen Höhe über dem Rost *R*, bis zu welcher ein Festsetzen von Schlacken erfolgen könnte. An diesen Theil schliessen sich zwei einander gegenüber liegende Rahmen mit Thüren *G* und Schutzplatten *F* von der vollen Breite des Schachtes an, um die am Rost und den Herdwänden sich festsetzenden Schlacken leicht entfernen zu können.

Fig. 20.



Beschickungsvorrichtung für Generatoren von Morani & Cp. (D. R. P. Nr. 74 561) und C. W. Bildt (D. R. P. Nr. 72 747).

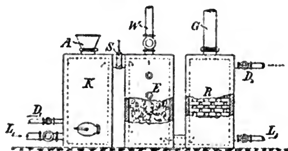
Herstellung von Heizgas. Nach C. H. Knoop (D. R. P. Nr. 78 848) werden die heissen Verbrennungsproducte von Heizgas und Luft zugleich mit überhitztem Wasserdampf durch in geschlossenen und geheizten Kammern befindliche Kohlen geleitet. Dabei werden aus den letzteren Destillationsproducte entwickelt, während zugleich die eingeführten Verbrennungsgase und Wasserdämpfe zu Kohlenoxyd und Wasserstoff reducirt werden. Durch die Verbrennung des Heizgases wird zugleich die Heizung der Kammern und die Ueberhitzung des Wasserdampfes bewirkt; die Hitze des erzeugten Gases dient zum Vorwärmen der für die Verbrennung erforderlichen Luft.

Halbwassergas. Nach W. F. Berner (D. R. P. Nr. 78 452) wird in einem zweitheiligen, mit Kohle beschickten Generatorschacht durch Einblasen von Wind in der einen Schachthälfte Generatorgas erzeugt, welches nach Ueberführung in die andere Schachthälfte mit dem daselbst mittels überhitzten Wasserdampfes erzeugten Wassergas zu Mischgas vereinigt wird. Sobald zufolge der Bildung des Halbwassergases Abkühlung der zweiten Schachthälfte eintritt, werden die Schieber umgestellt und dadurch die Wirkung der beiden Schachthälften vertauscht (vgl. J. 1893, 109; 1894, 81).

Apparat zur Erzeugung von Wassergas von H. Strache (D. R. P. Nr. 77 350) besteht aus drei mit einander in Verbindung

stehenden Kammern K, E und R (Fig. 21), von welchen die Kammer K zur Aufnahme des Brennstoffes, die mittlere Kammer E zur Aufnahme des Eisens und die dritte Kammer R als Regeneratorkammer dient, welch letztere mit gitterartig übereinandergelegten Ziegeln aus feuerfestem Material ausgemauert ist. Die Kammer K ist mit einem Fülltrichter A zum Eintragen des Brennstoffes und mit einer dicht schliessenden Feuerthür versehen und durch einen Schieber S gegen die Kammer E absperrbar. Letztere besitzt ein durch ein Ventil abschliessbares Ableitungsrohr W für den entwickelten Wasserstoff, während die Regeneratorkammer R mit einem verschliessbaren Rauchkanal G für die abziehenden Verbrennungsgase versehen ist. In die Kammern K und R führen die Rohre L_1 und L_2, D_1 und D_2, von welchen die ersteren für die Windleitung und die letzteren zur Dampfzuführung bestimmt sind. Nachdem in der Kammer K ein Feuer angemacht und dieselbe mit Holzkohle oder anderem schwefelfreien Brennmaterial beschickt und die Kammer E mit metallischem Eisen oder Eisenoxyd oder Eisenerzen, am vortheilhaftesten mit Eisendrehspänen, gefüllt ist, wird durch die Windleitung L_1 in die Kammer K Luft eingeblasen. Die Generatorgase ziehen bei geöffnetem Schieber S in die Kammer E, erhitzen das Eisen und reduciren gleichzeitig vorhandene Eisenoxyde zu Eisen. Das überschüssige Kohlenoxyd wird im Regenerator R durch Einblasen von Luft aus der Windleitung L_2 verbrannt, und die feuerfesten Steine werden dadurch bis zur schwachen Gelbglut erhitzt, während die Verbrennungsgase durch den Rauchkanal G entweichen. Während dieses Vorganges sind die Dampfrohre D_1 D_2, der Trichter A und das Ableitungsrohr W geschlossen. — Sobald das Material in der Kammer E hellrothglühend geworden ist, wird die Windleitung L_1 abgesperrt und durch Einblasen von Dampf bei D_1 in der Kammer K Wassergas gebildet, welches den Rest in der Kammer E noch vorhandenen Eisenoxyds reducirt, während das überschüssige Wassergas in den Regenerator R übertritt und daselbst verbrannt wird. Nunmehr wird die Dampfleitung D_1, der Schieber S und der Rauchkanal G geschlossen, das Ableitungsrohr W geöffnet und durch das Rohr D_2 Dampf eingeblasen, der sich im Regenerator stark vorwärmt und in der Kammer E Wasserstoffgas und Eisenoxyduloxyd liefert. Das Gas entweicht durch Rohr W gemischt mit überschüssigem Wasserdampf, welch letzterer in einem Scrubber vollständig condensirt wird. Der erhaltene Wasserstoff enthält nur geringe Mengen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff, welche beim Umstellen des Schiebers und der Wind- und Dampfleitungen noch in den Kammern E und R enthalten waren. Ist die Gasentwicke-

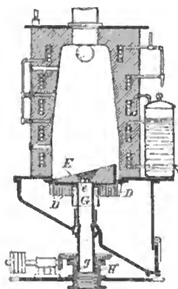
Fig. 21.



lung nahezu beendigt, so wird durch erneutes Lufteinblasen wie vorher das Eisenoxyduloxyd unter gleichzeitiger Erwärmung des Apparates reducirt; wenn das Eisen lebhaft glüht, wird wieder mit der Gasentwickelung begonnen u. s. f. Auf diese Weise ist ein ununterbrochener Betrieb des Apparates ermöglicht. Der Brennstoff, mit welchem die Kammer *K* beschickt wird, soll schwefelfrei sein, weil sonst das Eisen in der Kammer *E* oberflächlich in Schwefeleisen verwandelt wird, welches die Einwirkung des Wasserdampfes behindert und überdies viel Schwefelwasserstoffgas liefert.

Gaserzeuger. Nach A. Kitson (D. R. P. Nr. 81 763) muss, um Oelgas in ununterbrochener Weise entwickeln zu können, der Körper glühender Kohlen, in welchen die Oeldämpfe eingeblasen werden, in gleichmässigem Zustande der Glut unterhalten und die sich bildende Asche schnell entfernt werden. Man gibt zu diesem Zwecke der glühenden Masse eine stetige langsame Bewegung und bewirkt gleichzeitig eine fortwährende Verschiebung der Theile gegen einander, so dass sich immer von Neuem reine Glutflächen den eingeblasenen Oeldämpfen bieten. Der hierzu dienende Herd *E* (Fig. 22) besteht aus einer Eisenplatte mit aufwärts gekröpftem Rande, der schief abgeschnitten und mit feuerfestem Thon ausgefüllt ist. Auf der so gebildeten schrägen Oberfläche *E* ruht das Brennmaterial, welches den Ofenraum nahezu ausfüllt. Der Herd wird von der hohlen Welle *G* getragen, durch welche der Wind vom Gebläse her eingeführt wird, um durch den kleinen Rost *e* und darüber gelagerte unverbrennliche Stoffe (z. B. Schlackenwolle, Asbest oder Scharmottestücke) in die glühende Kohlenmasse im Ofen zu dringen. Das untere Ende der Welle ist mit Gewinde *g* versehen, welches in dem Muttergewinde der Muffe *H* auf- und niedergeschraubt werden kann, wobei die ganze Kohlenmasse auf dem Drehherd gehoben bez. gesenkt, zugleich aber auch durcheinander gewühlt wird, so dass alle sich bildenden Aschentheilchen schnell nach unten fallen, und bereits abgekühlte Glutflächen nach innen geführt und neue frische den Oeldämpfen ausgesetzt werden. Die herabhängenden Roststäbe *D* bilden einen Cylinder um den drehbaren Herd. Sie hindern während des langsamen Niederschraubens desselben ein Herausfallen der Beschickung, indem sie nur die Asche und die kleineren Theile hindurchlassen.

Fig. 22.



Generator. W. A. Konemann, Ch. G. Singer und A. F. Hatch (D. R. P. Nr. 77 382) wollen die Entgasungsproducte aus dem oberen Theil des Generators in den heissen Theil desselben zurückführen; die Einrichtung ist wenig einfach. — Dasselbe gilt vom Gaserzeuger von G. Wurtzler (D. R. P. Nr. 81 450).

Gaserzeuger mit Wärmespeicher. Nach E. Gobbe (D. R. P. Nr. 75 739) ist der Gaserzeuger *A* (Fig. 23 u. 24) ein zweitheiliger Schachtofen, der durch eine Querwand *a*, welche auf einem über den Rost a^1 geschlagenen Bogen ruht, in zwei Kammern getheilt ist, welche beide mit Kohlen gefüllt sind, und von denen jede mit verschliessbarer Einfüllöffnung versehen ist. An diesen Gaserzeuger schliesst sich der Wärmesparer (Recuperator) *B* an. Ueber dem Generator und dem Wärmesparer ist ein Gaskanal *e* angeordnet, der die im Generator erzeugten Gase abführt, und aus dem die für den Recuperatorbetrieb nöthigen Gase entnommen werden. Die zur Verbrennung im Wärmesparer bez. zu dessen Heizung nöthigen Gase gehen aus dem Gaskanal *e* durch die Kanäle *b* in den oberen Theil von *B*, woselbst sie mit der im untersten Theile des letzteren vorgewärmten und durch die Kanäle b^1 nach oben geführten atmosphärischen Luft zusammentreffen, worauf dieses Gemisch diejenigen Kanäle, welche in der Fig. 23 im Querschnitt angedeutet sind, im Schlangenweg oder in Parallelströmung nach unten durchstreicht und hierbei verbrannt wird. Die Verbrennungsgase entweichen aus dem Sammelkanal durch einen Schornstein *x*. Die zur Vermischung mit Wasserdampf aus *e* entnommenen Gase treten durch den Kanal *d* in den Recuperator, woselbst sie durch den bei *c* eingelassenen Dampfstrahl angesogen werden. Von hier aus geht das Dampf- und Gasgemisch im Schlangenwege um die Recuperatorkanäle nach oben, wird hier erhitzt und strömt dann durch einen oder mehrere Auslässe in die rechtsseitige Kammer des Gaserzeugers. Hier muss das Dampf- und Gasgemisch die Kohlenschicht der rechtsseitigen Kammer bis auf die zu glühende Schicht durchströmen, um dann in der linksseitigen Kammer aufzusteigen, von wo aus es als angereichertes Gas in den Kanal *e* entweicht. Das Gas- und Wasserdampfgemisch soll hierbei dem Gaserzeuger so viel Wärme aus dem Recuperator zuführen, als die Wasserdampfzersetzung im Gas-

Fig. 23.

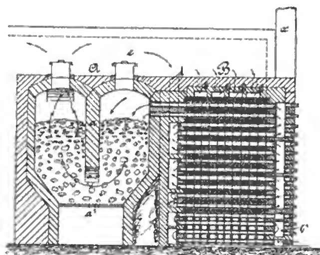
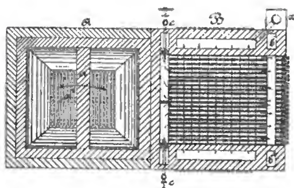


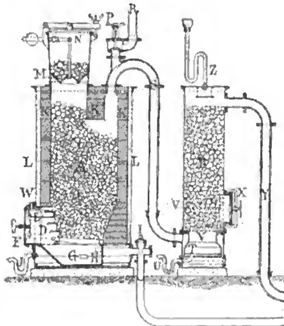
Fig. 24.



erzeuger dem letzteren entzieht, so dass ein ununterbrochener Betrieb des Generators stattfinden kann. (In der Scharmottefabrik Morialme Belgien ist ein solcher Apparat im Bau; weitere Nachrichten stellen Henning & Wrede in Dresden in Aussicht.)

Mischgasapparat von Matter & Cp. in Rouen empfiehlt M. Schröter (Bayer. Ind. 1895, 105). Der Gaserzeuger *A* (Fig. 25) besteht aus einem mit feuerfestem Material *K* ausgefütterten Blechcylinder; zwischen letzterem und den Steinen *K* befindet sich noch eine Isolirschicht *L* aus Sand. Der von den Roststäben *C* getragene Brennstoff wird durch den Fülltrichter *MN* eingeführt. Ein zweiter schräg gestellter Rost aus wenigen grösseren Platten *D* verhindert das Hineinfallen der Kohle in den Aschenfall und zertheilt den der glühenden Kohlenschicht zugeführten Luftstrom. Durch einen bei *W* angedeuteten Hahn tropft ein dünner Wasserstrahl in den Trog *E*, wo er sich erwärmt und in Tropfen in den Aschenfall hinabträufelt. Mit Vortheil wird dazu das vom Kühlmantel des Gasmotors abfliessende, schon vorgewärmte Wasser benutzt. Ein Theil des Wassers verdampft im Aschenkasten und gelangt in Dampfform in die glühende Brennstoffschicht, während der Ueberschuss des Wassers bei *J* abfliesst, um sicher zu sein, dass immer hinreichend Wasser vorhanden ist. Bei *H* tritt ein von einem kleinen Gebläse eingeblasener Luftstrom unter den Rost und führt den Wasserdampf mit. Das Gas tritt durch *S* in den Scrubber *B* unter Ueberwindung des geringen Widerstandes im Wasserverschluss *T*, durch welchen ein Zurücktreten nach dem Generator verhindert wird. Beim Durchstreichen der auf den Rosten *V* ruhenden Koksschicht bleiben die Staubtheilchen zurück und das Gas kühlt sich an dem durch den Syphon *Z* in Regenform einströmenden Wasser ab; das Kühlwasser fliesst bei *U* ab und das Gas gelangt durch *Y* in den Gasometer und zur Maschine. Durch das Mannloch *X* kann alle 2 bis 3 Monate die Koksfüllung herausgenommen werden, welche dann im Generator verbrannt wird. Der Gasometer wird immer voll gehalten und gestattet jederzeit den Beginn des Betriebes; dadurch kommt das Gebläse in Gang und bringt den Generator in kurzer Zeit auf die normale Betriebstemperatur. Gerade wie beim Mischgasapparat ein selbstthätiges Abstellen des Injectors erfolgt, wenn die Gasometerglocke ihren höchsten Stand erreicht hat, so öffnet sich hier ein

Fig. 25.



Ventil J auf der Luftleitung selbstthätig, indem es mit der Gasometerglocke durch einen Drahtzug in Verbindung steht; die Luft entweicht dann ins Freie und die Gaserzeugung hört ganz oder theilweise auf. Die Füllung des Generators erfolgt alle 5 bis 6 Stunden; alle 24 Stunden wird durch F die Asche herausgenommen und das Feuer zwischen den Stäben D gestochert. Beim Abstellen des Motors öffnet man das Luftventil J bis zu einem bestimmten Hub und lüftet den Schieber P etwas. Dadurch entsteht während des Stillstandes ein leichter Luftzug durch den Generator, so dass man im Nothfall 1 oder 2 Tage lang das Feuer mit ganz geringem Aufwand brennend halten kann. — Das mit englischem Anthracit gelieferte Gas hatte angeblich [1]) folgende Zusammensetzung:

Kohlensäure	5,0
Kohlenoxyd	21,0
Methan	3,5
Aethylen	0,5
Wasserstoff	20,0
Sauerstoff	0,5
Stickstoff	49,5

Zur Erzeugung von Heizgas empfiehlt R. Schwarz (Gastechn. 24, *219) einen Gaserzeuger, in welchem Anthracit mit Wasserdampf und Luft unter einem Druck von mindestene 3 Atm. vergast wird. Merkwürdiger Weise wird von dem damit erzeugten Gas genau dieselbe Analyse angegeben, welche Schröter von dem französischen Gas anführt; somit ist eine Angabe offenbar falsch.

Zur Wasserzersetzung im Gasgenerator macht W. Schmidhammer (Stahleisen 1895, 65) kurze Bemerkungen (vgl. J. 1893, 107).

Gewinnung von Theer und Ammoniak aus Generatorgasen wird vorgeschlagen (Stahleisen 1895, 465), dürfte sich aber kaum lohnen.

Gasfeuerungsanlage für Dampfkessel will W. Bachmeyer (D. R. P. Nr. 79544) mit Knallgas heizen, d. h. mit Wasserstoff und Sauerstoff, oder Leuchtgas und Sauerstoff, — vergisst aber die Kosten dieses Verfahrens anzugeben.

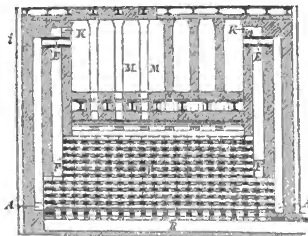
Regenerativofen. Nach S. Trivick und C. J. A. Head (D. R. P. Nr. 81895) sind in den die einzelnen Herde trennenden Wänden Gas- und Lufterhitzungskanäle so angeordnet, dass sie durch ihre Flamme den von dem ersten Herde in den zweiten Herd u. s. w. übertretenden Verbrennungsproducten im Wesentlichen die im ersten Herde u. s. w. abgegebene Hitze wieder mittheilen.

Flammofen der Aachener Thonwerke (D. R. P. Nr. 77500). Zwei gleichzeitig und ununterbrochen wirkende, an beiden Kopfseiten des Ofens angeordnete Gasfeuerungen bestreichen den Flammenraum M

1) Die Zahlen für Sauerstoff, Aethylen und Methan bezweifle ich; vgl. J. 1893, 109; 1894, 81. F.

(Fig. 26), während die durch Oeffnungen in der Ofensohle nach dem Rauchkanal *R* abziehenden Verbrennungsproducte ununterbrochen und ohne Umsteuerung die Brenngase und Verbrennungsluft, welche durch unter der Ofensohle angeordnete Recuperativsysteme *N* ziehen, vorwärmen. Brenngas und Luft treten durch die Kanäle *A* bezw. *F* in die Recuperatoren *N* ein und an den entgegengesetzten Enden wieder aus, um durch die Kanäle *E* bezw. *K* in den Flammenraum *M* zu gelangen.

Fig. 26.



Wärmespeicher. Nach M. Brömel und F. D. Marshall (D. R. P. Nr. 83 349) bestehen die Kanäle für den Abzug der Rauchgase aus einzelnen ineinander gesteckten Rohrstücken, welche mittels ihrer Muffen mit Mörtelabdichtung in Sitze liegender Theilwände eingehängt sind.

Feuerungen.

Feuerungsroste von R. Steinau (D. R. P. Nr. 79 366), — H. Hase (D. R. P. Nr. 80 443), — R. Lehmann (D. R. P. Nr. 82 962), — J. Wagner (D. R. P. Nr. 80 221), — Peters & Cp. (D. R. P. Nr. 80 761), — G. Wolff (D. R. P. Nr. 80 958), — R. Deissler (D. R. P. Nr. 80 689), — W. Niesen (D. R. P. Nr. 80 601), — F. Pelzer (D. R. P. Nr. 81 173), — P. Siegener (D. R. P. Nr. 81 941), — Delaunay-Belleville (D. R. P. Nr. 77 797), — W. Lönholdt (D. R. P. Nr. 77 854), — J. Wagner (D. R. P. Nr. 82 014), — T. H. Müller (D. R. P. Nr. 82 287), — Th. Burmeister (D. R. P. Nr. 82 298).

Schüttelrost von Zig Zag Grate Bar Comp. (D. R. P. Nr. 79 546), — M. Mulready (D. R. P. Nr. 80 142), — A. Schrag und D. Dempster (D. R. P. Nr. 80 791), — Direct Automate Stoker Syndicate (D. R. P. Nr. 82 194). — Rost mit beweglichen Ringen von P. de Laval (D. R. P. Nr. 81 545).

Hohlrost von O. Fallenstein (D. R. P. Nr. 80 609). — Treppenrost mit beweglichen Stäben von F. Schwager (D. R. P. Nr. 78 530). — Drehbarer Rost von J. G. A. Donneley (D. R. P. Nr. 80 759).

Dachförmige Einsatzkörper für Planrostfeuerungen nach H. Hempel (D. R. P. Nr. 79 836). — Stochrost von G. Terlinden (D. R. P. Nr. 82 045). — Beweglicher Rost von Th. Langer (D. R. P. Nr. 78 828).

Rost mit Reinigungsvorrichtung von F. Schulz (D. R. P. Nr. 80246). — Rostreiniger von L. Meyer (D. R. P. Nr. 83363), — F. Kwitkewicz (D. R. P. Nr. 80059).

Feuerthür von J. Kickhefel (D. R. P. Nr. 80794) hat Luftöffnungen, welche beim Oeffnen der Thür sich schliessen.

Beschickungsvorrichtung. Nach C. Schmidt (D. R. P. Nr. 77459) werden die Kohlen durch ein kleines Schaufelrad auf den Rost geworfen, — nach F. L. Oschatz (D. R. P. Nr. 80886) durch mit Förderschnecken ausgestattete Kanäle eingeführt, — nach J. Proctor (D. R. P. Nr. 81439) durch einen Schieber. — Nach S. P. Hutchinson und S. L. Wiegand (D. R. P. Nr. 82135) ist der Brennmaterialaufgabetrichter mit einer äusseren und einer inneren Verschlussthür ausgerüstet, welche derart mit einem gemeinsamen drehbaren Riegel in Eingriff stehen, dass stets eine der Thüren verschlossen gehalten wird, während die andere geöffnet werden kann, um bei Brennmaterialaufgabe einen schädlichen Luftzug zu verhüten.

Schüttfeuerung von G. W. Kraft (D. R. P. Nr. 79015), — M. Pollak (D. R. P. Nr. 79071), — C. G. P. de Laval (D. R. P. Nr. 83199). — Vorfeuerung von E. Meter (D. R. P. Nr. 79248).

Brennstoffzuführung von unten durch Schnecken will A. Gaiser (D. R. P. Nr. 82393) wieder versuchen.

Feuerung von J. Kudlicz (D. R. P. Nr. 81952) ist mit Dampfstrahlgebläse versehen.

Geschlossene Feuerung von A. Huet (D. R. P. Nr. 81947), — J. Gjers (D. R. P. Nr. 80502).

Brennkammer bei Belleville'schen Dampfkesselanlagen von L. M. G. Delaunay-Belleville (D. R. P. Nr. 83184).

Funkenfänger von R. Dams (D. R. P. Nr. 79517), — P. Gutte (D. R. P. Nr. 79526), — F. Gröger (D. R. P. Nr. 77175), — Ph. Liepe (D. R. P. Nr. 79795), — F. Hartmann (D. R. P. Nr. 79408), — M. Hauck (D. R. P. Nr. 81063).

Funkenlöschvorrichtung von B. Kastner (D. R. P. Nr. 81883), — H. O'Hara und J. A. Wallace (D. R. P. Nr. 80558), — G. Sommersberger (D. R. P. Nr. 77689 u. 81693), — Schornsteinreinigungsvorrichtung von C. Baum und W. Dietz (D. R. P. Nr. 79797).

Zugregler von J. Kuck (D. R. P. Nr. 79867) und W. Schmitz (D. R. P. Nr. 79149) werden durch den Druck des Kesseldampfes bethätigt. — Zugregler von C. Walter (D. R. P. Nr. 79083), — G. L. Thiell (D. R. P. Nr. 79222), — R. Deissler (D. R. P. Nr. 79758), — C. F. Kaul (D. R. P. Nr. 81661), — C. W. Strauss (D. R. P. Nr. 78475), — J. Aumund (D. R. P. Nr. 81512), — F. C. Brebeck (D. R. P. Nr. 81701), — E. Bagge (D. R. P. Nr. 77844), — O. Hörenz (D. R. P. Nr. 78975), — Kowitzke & Cp. (D. R. P. Nr. 79647).

Schornsteinaufsatz von J. Lecharlier (D. R. P. Nr. 81740),

— L. Pitsch (D. R. P. Nr. 81 903), — H. John (D. R. P. Nr. 81 904), — H. Hüller (D. R. P. Nr. 81 950), — L. Zechmeister (D. R. P. Nr. 77 694 u. 77 695), — A. Böttcher (D. R. P. Nr. 82 187), — F. Koch (D. R. P. Nr. 83 186).

Warmluftzuführung für Wechselfeuerungen von W. Herbert (D. R. P. Nr. 77 466). — Luftzuführungsrohr für Dampfkesselfeuerungen von E. Erpff (D. R. P. Nr. 80 322).

Zur Rauchverhütung will M. Armstrong (D. R. P. Nr. 82 409) die Kohlen allmählich vorschieben.

Rauchverbrennung. W. Michalk (D. R. P. Nr. 81 612) will einen Theil der Feuergase in dieselbe Feuerung zurückleiten!

Flammrohre mit Entzündungskörpern auf feuerfestem Stein empfiehlt J. Eisfelder (D. R. P. Nr. 82 812). — Nach S. A. Johnson (D. R. P. Nr. 83 143) ist hinter dem Hauptrost ein zweiter Rost angeordnet, der beständig mit einer Lage von Stücken eines unverbrennlichen Materials, wie Asbest, feuerfester Thon u. dgl. bedeckt ist. Die Feuergase sind gezwungen, diese Materiallage zu bespülen und dadurch in Glut zu versetzen. Gleichzeitig wird unter die Materiallage vorgewärmte Luft geführt, welche beim Hindurchstreichen durch das Material hoch erhitzt wird, in diesem Zustande mit den Feuergasen in Berührung kommt und sich innig mit denselben mischt. — Auch O. Hörenz (D. R. P. Nr. 82 567) empfiehlt einen Einbau, der glühend bleibt.

Wechselfeuerung zur Rauchverbrennung von A. Vollenbruck (D. R. P. Nr. 82 749). — Nach H. Lutz und W. Schäfer (D. R. P. Nr. 81 167) sind besondere Luftzuführungen über dem Schrägrost angebracht.

Rauchverbrennung. J. Götz (D. R. P. Nr. 78 444) führt Wasserdampf in die Feuerung, — R. Gröger (D. R. P. Nr. 78 608) Luft, — C. Pieper (D. R. P. Nr. 81 924) überhitzte Luft, — F. Steffens (D. R. P. Nr. 77 784) und Th. Langer (D. R. P. Nr. 83 131) mit Dampf vermischte Luft, — W. Büttner (D. R. P. Nr. 78 871) und Müller-Landsmann (D. R. P. Nr. 82 178) heisse Luft, — J. Patterson (D. R. P. Nr. 83 142) sogar zerstäubtes Wasser, — E. Buchholz wieder Dampfstrahlen. Die Erklärungen der angeblichen Wirkungen sind meist recht confus.

Wasserstaubfeuerung von Bechem & Post. A. Bechem (Z. Ingen. 1895, 511) macht darüber folgende sonderbare Angaben: Dass sich Wasserdampf-Unterwindgebläse in der Feuerungstechnik nicht allgemein eingeführt haben, liegt hauptsächlich an der verhältnissmässig zu geringen Dichte des Wasserdampfes; denn 1 Vol. Wasser repräsentirt 1700 Vol. Wasserdampf, oder mit anderen Worten gesagt: die chemische Energie eines Vol. Wasserdampf ist nur $^1/_{1700}$ derjenigen des gleichen Vol. Wasser. Die Ueberlegenheit des Wasserstaubfeuers liegt auch wohl noch darin, dass der heranfliegende Wassertropfen in viel innigere Berührung mit den Kohlentheilchen kommen muss als elastischer Wasser-

dampf. Ausserdem ist Wasserdampf specifisch leichter als Luft von derselben Temperatur und bleibt deshalb nicht gleichmässig mit dieser gemischt, sondern eilt ihr, unter einen Rost geleitet, aufsteigend voraus, wodurch der Zutritt der Luft zum Feuer gehemmt wird. Die Wasserstaubfeuerung erleichtert die Erzeugung hoher Hitzegrade in der Verbrennungszone ausserordentlich, weil hier das Wasser unmittelbar oberhalb des Rostes in Heizgas umgewandelt wird. Das darüber liegende Brennmaterial kommt dadurch zur lebhaften Vergasung und Entzündung. Die erzeugte Wärme wird, je nach dem beabsichtigten Zweck, mehr oder weniger concentrirt verwandt. Die Feuergase haben reducirend wirkende Eigenschaften; jedoch lässt sich durch geeignete Zufuhr von vorgewärmter Luft oberhalb des Rostes auch mit oxydirender Flamme arbeiten. (Woher kommt denn die Wärme, welche zur Vergasung erforderlich ist? vgl. J. 1893, 109; 1894, 81.)

Rauchverhütung. H. J. Williams (Techn. Q. 7, 122) bespricht die Rauchfrage in bekannter Weise.

Rauchentwickelung bei ungleichmässiger Feuerung in chemischen und verwandten Industrien. L. N. Foster (J. Chemical 1895, 9) weist auf die Unmöglichkeit hin, bei ungleichmässigem Betriebe und dementsprechender Feuerung die Entwickelung von Rauch ganz zu vermeiden. Er führt eine Reihe von Beobachtungen bei Schornsteinen in England an.

Rauchverbrennung. Schneider (Verh. Gewerbfl., Sitzb. 1894, 232) berichtet über Versuche an Dampfkesselfeuerungen. Die Rauchstärke wurde photometrisch bestimmt. Von dem nach der Dulong'schen Formel berechneten Brennwerth wurden 58 bis 80,2 Proc. ausgenutzt[1]). — Diese Versuche des Dampfkesselvereins werden von R. Stribeck (Z. Ingen. 1895, 184, 510) sehr scharf kritisirt.

Methoden der Rauchbeobachtung bespricht B. Hille (Civiling. 1895, 330) mathematisch. Er meint: die aus einem Schornsteine entströmende Russmenge sei also proportional der mittleren Rauchdichte in der Schornsteinmündung während der Beobachtungszeit, dem specifischen Gewichte des Russes beim Verlassen der Schornsteinmündung, der Geschwindigkeit der Abgase in der Schornsteinmündung, der Zeit, der Breite der Schornsteinmündung, senkrecht zur Sehrichtung gemessen, und der mittleren linearen Ausdehnung eines Russtheilchens. (Was nicht richtig ist, da der Rauch verschieden zusammengesetzt ist.)

Kohlenstaubfeuerung. J. Kudlicz (D. R. P. Nr. 81 529) hat die Einrichtung (J. 1894, 97) dahin geändert, dass die nach der Feuerbrücke zu gelegene Stirnwand des Treppenrostes mit conischen, düsenartigen Oeffnungen versehen ist, durch welche die Pressluft in die Schlacke treten kann, um das mit der Schlacke etwa zurückgeschobene Brennmaterial vollständig zu verbrennen. — C. Wülbern (D. R. P.

1) Vgl. Ferd. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, 14. Aufl., S. 80.

Nr. 82 129) treibt ebenfalls Luft durch die auf dem Rost lagernde Staubkohle.

Kohlenstaubfeuerung. Nach C. Wegener (D. R. P. Nr. 80 277 u. 80 570) wird dem Luftstrom, der den Kohlenstaub nach dem Verbrennungsraum trägt, neben der fortschreitenden auch eine drehende Bewegung gegeben, welche der Erhaltung der gleichmässigen Vertheilung des Staubes in den Luftstrom förderlich ist. Zu diesem Zweck ist das Luftrohr mit inneren Schraubenrippen ausgestattet, welche einen centralen Kern freilassen und somit dem Strom der Luft bez. des Luft- und Staubgemisches eine schraubenförmige Bewegung geben. — Markusfeld (D. R. P. Nr. 80 433) will die Luft stossweise einführen.

Kohlenstaubfeuerung. Nach Allgemeine Kohlenstaubfeuerungs-Actiengesellschaft Friedeberg (D. R. P. Nr. 81 312) wird der Kohlenstaub einfach durch Luft eingeblasen. — Dagegen mischt J. Bordmann (D. R. P. Nr. 79 648) Kohlenstaub und Luft durch Schlagflügel, — C. Schmitz (D. R. P. Nr. 78 587) und F. de Camp (D. R. P. Nr. 80 497) durch kräftiges Blasen, — nach Actiengesellschaft für Kohlenstaubfeuerungen (D. R. P. Nr. 79 462) durch Schüttelvorrichtung, — nach W. Ruhl (D. R. P. Nr. 82 919) durch eine Mischvorrichtung.

Kohlenstaubfeuerung. Nach M. M. Rotten (D. R. P. Nr. 81 153) gelangt der Kohlenstaub aus einem Trichter A (Fig. 27) mittels

Fig. 27.

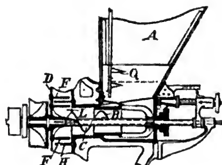
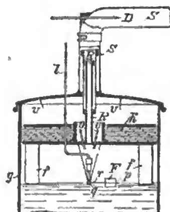


Fig. 28.



Förderflügels B und Schnecke C in die Mitte eines Gehäuses L und wird nach Durchgang durch die am Gehäuse festsitzenden Messer H und die zwischen diesen sich mit Scheibe D drehenden Messer F dem Feuerungsraum durch künstlichen oder natürlichen Luftzug zugeführt. Zur Regelung des zu verbrennenden Kohlenstaubes ist die Transportvorrichtung B, C achsial verschiebbar. Q ist eine Auflockerungsvorrichtung.

Kohlenstaubfeuerung von E. Riedinger (D. R. P. Nr. 82 344). Innerhalb des cylindrischen mit Kohlenstaub angefüllten Gefässes g (Fig. 28) wird unter einem frei beweglichen und mit Füssen f auf dem Kohlenstaub ruhenden Kolben k durch ein mit demselben verbundenes und mit diesem sich auf- und abbewegendes Rohr l Pressluft

eingetrieben. Die Luft tritt einerseits aus dem um den unteren Theil von *l* drehbaren Rohr *r* bei *p* und andererseits aus dem unteren Endpunkt vor *l* bei *q* so aus, dass die am Rohr *r* befindliche Platte *F* vom Luftstrahl getroffen in Drehung versetzt wird, während das Gemisch von Kohlenstaub und Luft weitere Luftzufuhr durch die Gefässöffnungen *v* und die Kolbenöffnungen *o* erhält. Durch das den Kolben *k* durchdringende Rohr *R* wird das Kohlenstaubluftgemisch in das mit einem Strahlgebläse *D* versehene unmittelbar zur Feuerung führende Rohr *S* getrieben.

Feuerung für flüssige Brennstoffe. W. Dandison (D. R. P. Nr. 78519) und G. A. Oncken (D. R. P. Nr. 79157) treiben das zerstäubte Mineralöl in die Feuerung. — R. E. Walther (D. R. P. Nr. 81725) will das Oel in einer Heizkammer im Flammrohr vergasen.

Paraffinöl, durch Körting'sche Oelzerstäuber in das Flammrohr eingeblasen, wird in der Fabrik Reussen zur Dampfkesselheizung verwendet; 1 k Oel verdampft 11 k Wasser (Z. Bergh. 1895, 223).

Unterwindfeuerung für Locomotiven von Jacobi (D. R. P. Nr. 79333). — Bläser bei Locomotivfeuerungen von Th. Langer (D. R. P. Nr. 80090).

Feuerungen von G. E. Belmor (D. R. P. Nr. 83118), — R. Müller (D. R. P. Nr. 83134), — J. Mills (D. R. P. Nr. 83128), — Niewerth & Cp. (D. R. P. Nr. 82646); — Schachtofen zum Erhitzen verschiedener Stoffe von G. Stimpfl (D. R. P. Nr. 78824).

Verkohlen von Abfällen nach R. A. Chesebrough (D. R. P. Nr. 83153).

Gewölbe für Flammöfen werden nach C. Martini (D. R. P. Nr. 78783) durch eine Reihe von mit Flüssigkeit gefüllten Röhren und durch darauf- bez. dazwischengelegte Steine ersetzt (Z. angew. 1895, *89).

Badeofen von J. Klein (D. R. P. Nr. 78263), — Th. Lampe (D. R. P. Nr. 78265), — J. Vaillant (D. R. P. Nr. 80788), — M. Galley (D. R. P. Nr. 81057).

Kochherde von M. Schulz (D. R. P. Nr. 82459), — G. Terlinden (D. R. P. Nr. 80186), — A. Pfleiderer (D. R. P. Nr. 82916), — C. Kalkbrenner (D. R. P. Nr. 78197 u. 81455), — J. Dobler (D. R. P. Nr. 81974), — M. Heidroska (D. R. P. Nr. 78685).

Gasherde und Gaskocher der Deutschen Continental-Gas-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 77845 u. 81467), — W. F. A. Kölle (D. R. P. Nr. 78674).

Kochherd, bei welchem die Wärme durch Reibung erzeugt wird. Nach K. Schneemann (D. R. P. Nr. 78780) ist in dem Kochherd ein System von abwechselnd festsitzenden und drehbaren Platten untergebracht, welch letztere durch eine Welle in Umdrehung versetzt werden. Die Platten sind innerhalb eines Gefässes von Wasser umgeben, das die durch die Reibung frei werdende Wärme aufnimmt und an Kochgefässe u. dgl. überträgt. (Sonderbar.)

Eine Dampfkesselexplosion, welche in ihrer Wirkung an die Explosion in Friedenshütte im J. 1887 (J. 1887, 320) erinnert. Auf

der Kohlengrube Henry Clay in Pennsylvanien befand sich eine Anlage von 36 neben einander liegenden Dampfkesseln, von denen je 3 zu einer Gruppe mit gemeinsamer Einmauerung vereinigt waren. Die Kessel waren cylindrische Walzenkessel mit einfacher Längsnaht von 12,8 m Länge und 914 mm innerem Durchmesser. Der Betriebsdruck betrug rund 6,33 k/qc, die Blechstärke 7,94 mm. Die Kessel waren mit je 2 Bolzen an Querträgern, welche auf dem Mauerwerk lagen, aufgehängt. Die Feuergase zogen von dem jeder Gruppe gemeinsamen Rost in einem mit einer Culisse versehenen Zuge zu eisernen Schornsteinen, von denen ebenfalls jede Gruppe einen besass. Am 11. October 1894, etwa um $7^1/_2$ Uhr Morgens, explodirte, ohne dass vorher Anzeichen dafür wahrgenommen waren, der in der Reihe am weitesten westlich liegende Kessel, und in kaum bemerkbaren Zwischenräumen folgten 26 weitere Kessel, so dass nur 9 in schwer beschädigtem Zustand zurückblieben. 5 Menschen wurden getödtet, 6 verwundet (vgl. Z. Ingen. 1895, 237).

Wärme und Arbeit. Schöttler (Z. Ingen. 1895, 537) berichtet über Versuche mit feststehenden Erdölmaschinen; dieselben ergaben bei voller Belastung:

	Umdrehungszahl	Leistung		mechanischer Wirkungsgrad	Oelverbrauch für 1 Pf.-Std.		Kühlwassermenge für 1 Pf.-Std.
		indicirt Pf.	gebremst Pf.		indicirt g	gebremst g	l
Britannia . .	240	8,5	6,30	0,74	559	752	75
Campbell . .	208	6,0	4,88	0,81	417	502	92
Crossley . .	201	8,0	7,11	0,89	327	367	39
Hornsby . .	240	10,4	8,69	0,83	363	437	34
Wells . . .	160	7,4	6,55	0,88	417	465	42
Weymann .	260	6,6	4,80	0,73	389	532	52

Erdölmaschinen untersuchte W. Hartmann (das. 1895, 471 u. 880). Feststehende Maschinen erforderten für 1 Stundenpferd 0,44 bis 1,19 *l* Erdöl. Von dem Brennwerth desselben wurden 5 bis 14,2 Proc. in wirkliche Arbeitsleistung umgesetzt. Versuche mit der neuesten Maschine von Grob & Cp. in Leipzig-Eutritzsch ergaben: siehe Tabelle S. 99.

Später sollen für Stunde und Bremspferd sogar nur 0,16 k Erdöl verbraucht sein, entsprechend einer Ausnutzung von 36 Proc. vom Brennwerth.

Wärmeausnutzung in Gaskraftmaschinen. Nach Nolte (J. usin. gaz.) soll eine Charon'sche 50pferd. Maschine für 1 Stundenpferd nur 479 *l* Gas gebrauchen. (Da 1 cbm Leuchtgas einen Brennwerth — bez. auf Wasserdampf — von 5300 w hat, so würde dieses einer Ausnutzung von 23 Proc. entsprechen, also erheblich günstiger, wie bei Dampfmaschinen.)

	Amerikanisches Petroleum						Solaröl
	volle Kraft		halbe Kraft		Leergang		volle Kraft
	w	Proc.	w	Proc.	w	Proc.	w
Heizwerth . . .	43 270	100	33 030	100	17 180	100	—
Kühlwasser . . .	15 000	34,7	—	—	—	—	—
Absolute Arbeit . .	21 330	49,3	14 920	45,2	7 730	45,0	21 270
Explosions-Arbeit .	18 570	42,9	13 020	39,4	6 790	39,5	18 550
Expansions-Arbeit .	10 810	25,0	7 870	23,8	4 160	24,2	10 770
Verlorene Arbeit .	7 760	17,9	5 150	15,6	2 630	15,3	7 780
Indicirte Arbeit . .	7 460	17,2	5 490	16,6	2 980	17,3	7 380
Effective Arbeit . .	5 890	13,6	3 300	9,9	—	—	6 180
Compressions-Arbeit	2 760	6,4	1 900	5,8	940	5,5	2 720
Stauungs-Arbeit . .	3 350	7,8	2 380	7,2	1 180	6,9	3 390
Reibungs-Arbeit . .	1 570	3,6	2 190	6,7	—	—	1 200

Eine eincylindrige 280 pferd. Gaskraftmaschine gebrauchte nach M. Schröder (Bayer. Ind. 1895, 105) bei Verwendung von Mischgas für Stunde und eff. Pferdestärke nur 0,47 k magere Kohle.

Heizung und Lüftung.

Ofen von W. Wachter (D. R. P. Nr. 78 711), — E. F. Goltermann (D. R. P. Nr. 78 811), — R. Oertel (D. R. P. Nr. 78 978), — F. W. Bergmann (D. R. P. Nr. 80 111), — O. Keidel (D. R. P. Nr. 77 889), — Ch. M. Hess (D. R. P. Nr. 77 894), — C. Wille (D. R. P. Nr. 77 902), — E. H. C. Oehlmann (D. R. P. Nr. 78 686), — Reinhardt & Wolf (D. R. P. Nr. 78 259), — A. Walle (D. R. P. Nr. 82 910), — H. Buderus (D. R. P. Nr. 78 221, 82 786 u. 83 014), — Th. Stettner (D. R. P. Nr. 82 309), — G. Terlinden (D. R. P. Nr. 78 200), — F. H. Esch (D. R. P. Nr. 81 533), — K. Rühle (D. R. P. Nr. 81 370), — E. Clarenbach (D. R. P. Nr. 81 113), — Kommernitzky (D. R. P. Nr. 80 721), — J. Vollrath (D. R. P. Nr. 80 787), — A. Albesser (D. R. P. Nr. 80 393), — R. Hahmann (D. R. P. Nr. 80 523), — Linke (D. R. P. Nr. 80 109).

Zugregler von A. Maschke (D. R. P. Nr. 78 260), — C. Beutner (D. R. P. Nr. 82 909), — Suchier (D. R. P. Nr. 78 196), — J. Lorenz (D. R. P. Nr. 81 183).

Wärmeregler von R. O. Meyer (D. R. P. Nr. 78 261), — W. Schweer (D. R. P. Nr. 82 903), — J. S. Fries (D. R. P. Nr. 82 707), — W. Goeroldt (D. R. P. Nr. 81 251).

Dampfheizungsanlagen von F. Käferle (D. R. P. Nr. 78 727 u. 81 796), — C. Wigand (D. R. P. Nr. 78 735), — W. Schuldt (D. R. P. Nr. 78 690), — O. Ritschel (D. R. P. Nr. 78 157), — C. H. Martini (D. R. P. Nr. 78 275), — M. Jännigen (D. R. P. Nr. 82 487), — A. Gerlach und P. Dunker (D. R. P. Nr. 82 732), —

Pflaum & Gerlach (D. R. P. Nr. 81 627), — F. Matthiesen (D. R. P. Nr. 81 969), — W. Philippi (D. R. P. Nr. 81 047), — A. Lunn (D. R. P. Nr. 82 733).

Warmwasserheizungsanlagen von W. Blossfeldt (D. R. P. Nr. 78 929), — Ph. Weilbach (D. R. P. Nr. 78 993), — M. Wolf (D.R.P. Nr. 80 845), — P. Schulz (D.R.P. Nr. 80 487), — E. Angrich (D.R.P. Nr. 80 489), — K. Müller (D.R.P.Nr. 80 295), J. Sander (D. R. P. Nr. 80 101).

Gasheizöfen von G. Ulrici (D.R.P. Nr. 80 522), — F. Lönholdt (D. R. P. Nr. 80 237), — F. Houben (D. R. P. Nr. 80 310), — J. Klein (D. R. P. Nr. 81 253), — F. G. Berg (D. R. P. Nr. 81 634), — H. R. Buderus (D. R. P. Nr. 77 899), — W. Grotefend (D.R.P. Nr. 78 687).

Gasbrenner für Heizzwecke von Fr. Siemens (D. R. P. Nr. 81 964) besteht aus einem Rohr, das mit Löchern, aus denen das Gas austritt, versehen ist. Diese Löcher bilden Gruppen lothrecht übereinander liegender Oeffnungen, stehen also nicht in einer einzigen Reihe oder in Zickzack. — Brenner von G. Ulrici (D. R. P. Nr. 78 509), — C. Göbel (D. R. P. Nr. 81 864).

Bunsenbrenner mit Wasserkühlung von F. Graf (D. R. P. Nr. 78 517). — Gasheizbrenner von H. A. House (D. R. P. Nr. 82 578).

Luftfeuchtigkeit. G. H. F. Nuttall (Arch. Hygiene 23, 184) untersuchte den Einfluss von Schwankungen in der relativen Feuchtigkeit der Luft auf die Wasserdampfabgabe der Haut. Im Durchschnitt ergaben die Versuche bei einem 40jährigen unbekleideten Mann:

Lufttemperatur	Relative Feuchtigkeit der Luft	Wasserdampfabgabe in 24 Stunden
28,9	13 bis 20 Proc.	302 g
29,0	22 „ 34	295
29,5	38 „ 56	278
29,7	60 „ 64	380

Darnach üben die Schwankungen der relativen Feuchtigkeit der Luft keinen ersichtlichen Einfluss auf die Wasserabgabe der Haut aus. Uebrigens schwankten die Ergebnisse einzelner Versuche bedeutend; so betrug unter fast denselben Verhältnissen die Wasserabgabe in zwei aufeinander folgenden Versuchen 7 und 23,5 g stündlich oder 167 bezw. 563 g in 24 Stunden.

Quantitative Staubbestimmungen in der Luft bespricht C. Arens (Arch. Hygiene 21, 325), — H. Wegmann (das. S. 359) die Bedeutung des Staubs in den Gewerben; er empfiehlt, besonders an die Stelle von Handarbeit möglichst Maschinen zu setzen, welche den Staub selbst abführen.

Beheizung unserer Wohnungen bespricht E. Donath (Mährisch. Gew. 1895, Sonderabdr.).

Zündmittel.

Giftfreie Zündmasse für Streichzündhölzchen. Nach V. Simonet (D. R. P. Nr. 77451) wird für giftfreie, an jeder rauhen Fläche anzureibende Zündhölzchen vorzugsweise chlorsaures Kali und chromsaures Kali als Sauerstoffquelle verwendet, während schwefelsaurer Baryt als indifferentes, körpergebendes Material dient und Gummi die Verbrennung nährt, bis sie sich auf das Holz fortgepflanzt hat, und gleichzeitig auch die Rolle des erforderlichen Bindemittels spielt. Da chlorsaures Kali und Natron auch mit Schwefelantimon explosible Gemenge ergeben, wird dem Satz vorzugsweise auch etwas Antimonsulfid in der Form von Mineralkermes beigemengt. Die genügend leichte Endzündlichkeit dieses Satzes wird durch einen Zusatz von etwas Zinkstaub vermittelt, welchen man vorher in einer Reibschale mit einer kleinen Menge amorphen Phosphors verrieben hat. Folgendes Mengenverhältniss wird empfohlen:

Chlorsaures Kali	24 Th.
Chromsaures Kali	3
Schwefelsaurer Baryt . . .	9
Antimonsulfid (Kermes) . .	3

Herstellung von Zündhölzern. Nach E. Pohl (D. R. P. Nr. 80 503) wird die Behandlung der Hölzchen auf Einlegemaschinen vermieden und eine Ersparniss an Tunkrahmen dadurch erreicht, dass die Hölzchen so vorgearbeitet werden, dass sie, nebeneinander liegend, lange Holzstreifen bilden, welche an ihren beiden Längskanten gezahnt und quer zur Längsrichtung mit nicht bis zur Mitte des Streifens reichenden Einschnitten versehen sind, welche die einzelnen Hölzchen seitlich von einander trennen.

Vorrichtung zum Bündeln von Zündhölzern von J. Ch. Donnelly (D. R. P. Nr. 79 555) besitzt einen durchlöcherten Aufnehmer für die Hölzer; diese werden diesem Aufnehmer in kurzen Zwischenräumen zugeführt und darauf festgehalten durch das Entziehen der Luft aus einem Raum, welcher mit den Löchern des Aufnehmers in Verbindung steht.

Zündhölzchen von Ch. M. Bowmann (D. R. P. Nr. 78 726) sind dadurch gekennzeichnet, dass aus der Mitte des Endes des Hölzchens ein Theil derart entfernt ist, dass ein offener Schlitz entsteht, in welchen die Zündmasse, welche das Ende des Hölzchens umgibt, sich einlegt, so dass der Zündkopf sehr fest sitzt. — Derselbe (D. R. P. Nr. 78 402) beschreibt eine Maschine zur Herstellung von Blockzündspänchen.

Zündhölzer aus Papier. Nach Angaben von A. Seurot (D. R. P.) muss das zur Verwendung gelangende Papier ziemlich stark und porös sein, um das Einsaugen von Wachs, Stearin, Paraffin oder anderen Stoffen, die zugleich gut brennen und leicht kleben, zu erleichtern. Die Stiele werden aus Rollen Papier in der Weise hergestellt, dass Streifen von etwa 1 cm Breite geschnitten und gründlich in eine leicht brennbare Masse,

wie Paraffin, Wachs oder Stearin, getaucht werden. Dies in Streifen geschnittene und aufgerollte Papier wird gedreht und dann durch eine genügend erhitzte Röhre gezogen, damit es zusammenklebt; gleich darauf lässt man es durch eine zweite Röhre gehen, wodurch es polirt wird. Die derart hergestellten Stiele werden auf bestimmte Länge geschnitten und nach bekannter Art mit Zündköpfen versehen.

Russfrei brennendes Zündband erhält man nach H. Freise (D. R. P. Nr. 80414) dadurch, dass ein lockeres Gewebe abwechselnd mit Streifen aus einer Zündmasse, aus Schwefel und aus Lycopodium versehen wird, wobei die Rückseite des Bandes mit Lycopodium überzogen sein und das Ganze einen elastischen und leicht brennbaren Ueberzug erhalten kann.

Maschine zum Einlegen, Paraffiniren, Tunken und Trocknen von Zündhölzchen nach F. Durant (D. R. P. Nr. 80382). — Maschine zum Bedrucken von Streichhölzern nach F. Hulme (D. R. P. Nr. 80422). — Maschine zum Füllen von Zündholzschachteln nach A. Schuster (D. R. P. Nr. 80640).

Neue Bücher.

H. Broja: Steinkohlenbergbau in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. (Leipzig, A. Felix.) Pr. 14 Mk.

Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.)

Vorliegende 3. Lieferung behandelt die Beziehung der Thermochemie zu den Brennstoffen, sehr ausführlich das Vorkommen und die Statistik derselben, dann die Chemie der Brennstoffe.

W. Gentsch: Gasglühlicht, dessen Geschichte, Wesen und Wirkung. (J. G. Cotta'sche Buchhandl. Nachf.) Pr. 2,40 Mk.

Die kleine Schrift gibt eine recht vollständige Uebersicht über die verschiedenen Patente und Veröffentlichungen bez. Gasglühlicht. Erfindern und Fabrikanten von Beleuchtungseinrichtungen wird dieselbe willkommen sein.

C. Häussermann: Industrielle Feuerungsanlagen. (Stuttgart, J. B. Metzler.) 1. Hälfte, Pr. 4 Mk.

Auf 79 Seiten gibt hier der Verf. eine kurze, aber recht gute Beschreibung der wichtigsten technischen Feuerungsanlagen. Ganz besonders lobend zu erwähnen sind die 72 Abbildungen, welche recht gut als Vorlagen beim technischen Zeichnen dienen können.

G. F. Schaar: Kalender für Gas- und Wasserfachtechniker. (München, R. Oldenbourg.) Pr. geb. 4,50 Mk.

Schweickhart's Tagebuch für Gastechniker für 1895. (Wien, Selbstverlag.)

Ein mächtiger Band Geschäftsanzeigen, in welchen einige technische Mittheilungen nebst Tagebuch eingestreut sind.

Statistik.

Waldbestand Deutschlands im Jahre 1893.

Staaten	überhaupt bestandene Fläche	Laubholz: Eichenschälwald	Laubholz: Eichen	Laubholz: Birken, Erlen, Aspen (Espen)	Laubholz: Buchen u. sonstiges Laubholz	Laubholz: überhaupt [1])	Nadelholz: Kiefern	Nadelholz: Lärchen	Nadelholz: Fichten, Tannen	Nadelholz: überhaupt [2])
	ha	ha	ha	ha	ha	ha	ha	ha	ha	ha
Preussen	8 192 505	323 123	329 112	305 802	1 178 180	2 664 157	4 346 088	20 681	898 301	5 528 348
Bayern	2 508 088	54 488	41 560	57 829	244 356	578 988	755 454	14 098	1 159 549	1 929 100
Sachsen	387 729	983	3 093	8 140	6 629	45 132	124 044	566	217 986	342 597
Württemberg	599 853	2 922	5 378	2 164	136 308	242 726	54 734	244	302 149	357 127
Baden	566 159	23 941	18 970	7 255	143 556	295 403	72 970	2 258	195 527	270 756
Hessen	240 706	22 821	15 726	899	99 652	144 894	81 486	794	13 532	95 812
Mecklenburg-Schwerin	233 681	197	8 858	16 210	40 454	86 232	123 215	1 509	15 606	140 330
Sachsen-Weimar	92 567	901	621	630	18 024	35 853	33 718	224	23 392	57 335
Mecklenburg-Strelitz	61 010	24	1 434	2 403	12 045	21 169	39 118	29	693	39 841
Oldenburg	67 852	6 436	12 289	1 485	11 564	36 711	27 926	516	2 699	31 140
Braunschweig	108 648	66	5 977	1 861	50 533	66 763	8 399	288	33 198	41 885
Sachsen-Meiningen	103 497	515	579	71	12 151	23 608	29 662	152	50 076	79 889
Sachsen-Altenburg	36 106	379	632	246	913	5 559	21 269	272	9 006	30 548
Sachsen-Coburg-Gotha	58 739	862	1 689	622	7 899	16 013	9 745	117	32 864	42 726
Anhalt	57 015	56	5 345	1 632	5 074	17 238	33 807	88	5 882	39 777
Schwarzburg-Sondersh.	26 354	124	348	20	9 707	11 476	2 818	12	12 049	14 878
Schwarzburg-Rudolst.	41 626	664	562	142	3 818	6 991	12 261	85	22 290	34 636
Waldeck	42 992	173	1 425	585	27 668	32 577	3 827	444	6 145	10 416
Reuss ältere Linie	11 414	4	39	55	121	246	4 493	2	6 672	11 168
Reuss jüngere Linie	31 132	91	40	176	465	1 318	4 497	45	25 272	29 814
Schaumburg-Lippe	7 102	3	2 966	129	2 391	5 606	290	50	1 157	1 497
Lippe	32 978	183	3 990	523	20 578	26 877	1 944	157	4 000	6 101
Lübeck	4 008	14	845	61	1 137	2 916	974	—	118	1 092
Bremen	352	—	89	40	49	338	5	—	9	14
Hamburg	1 716	—	69	268	114	770	747	—	200	947
Elsass-Lothringen	442 998	6 187	39 781	4 087	112 233	297 650	48 002	95	97 251	145 348
Deutsches Reich	13 956 827	445 156	501 415	413 333	2 145 520	4 667 210	5 841 494	42 726	3 135 622	9 283 120
1883	13 908 398	433 000	486 913	463 101	2 043 132	4 802 580	5 925 604	46 067	3 134 148	9 105 818

1) Einschliesslich Weidenheeger und Stockausschlag. — 2) Ausserdem 263 278 ha gemischtes Nadelholz.

Preussen lieferte im Jahre 1894 70643979 t Steinkohlen, Werth 454072427 Mk., 17791062 t Braunkohlen, Werth 42051362 Mk., und 1600 t Erdöl.

Oesterreich im J. 1893. Braunkohlen gewann man in Oesterreich in 287 Unternehmungen in der Menge von 16815955 t, und zwar in Böhmen 185 Unternehmungen mit 13548093 t, in Mähren 7 Unternehmungen mit 118826 t, Schlesien 1 Unternehmung mit 548 t, Niederösterreich 1 Unternehmung mit 1970 t, Oberösterreich 3 Unternehmungen mit 371918 t, Steiermark 59 Unternehmungen mit 2327980 t, Kärnthen 8 Unternehmungen mit 75333 t, Tirol 1 Unternehmung mit 16243 t, Krain 13 Unternehmungen mit 180431 t, Dalmatien 2 Unternehmungen mit 47884 t, Istrien 1 Unternehmung mit 90009 t, Galizien 6 Unternehmungen mit 36690 t.

An Steinkohlen erzeugte man in 143 Bergbauen 9732651 t, und zwar in 100 Unternehmungen in Böhmen mit 3447998 t, in Mähren 13 Unternehmungen mit 1267238 t, in Schlesien 18 Unternehmungen mit 3990053 t, in Niederösterreich 9 Unternehmungen mit 48022 t, Steiermark 1 Unternehmung mit 311 t, Galizien 4 Unternehmungen mit 679030 t.

Die Production an Erdöl betrug 963312 hk, im Geldwerthe von 3008819 fl. bei einem Mittelpreise von 3,12 fl. für 1 hk. Von dieser Gesammtproduction entfallen auf den Revierbergamtsbezirk Jaslo 660863 hk im Geldwerthe von 2091554 fl. bei einem Mittelpreise von 3,16 fl., auf den Revierbergamtsbezirk Drohobycz 204053 hk im Geldwerthe von 644921 fl. bei einem Mittelpreise von 3,16 fl., und auf den Revierbergamtsbezirk Stanislau 98396 hk im Geldwerthe von 272344 fl. bei einem Mittelpreise von 2,77 fl. Es hat somit, wie im Vorjahre, eine Zunahme der Production nur in den Revierbergamtsbezirken Jaslo und Drohobycz stattgefunden, wogegen die Erzeugung im Revierbergamtsbezirke Stanislau in Folge der stets abnehmenden Ergiebigkeit der Naphtabohrlöcher und der dadurch verminderten Unternehmungslust auch im Gegenstandsjahre abgenommen hat.

Erdwachs. Im Jahre 1893 bestanden 147 Bergbauunternehmungen, von denen nur 69 im Betriebe waren. Dieselben erzeugten 56248 hk Erdwachs im Gesammtwerthe von 1268335 fl. bei einem Mittelpreise von 22 fl. 55 kr. für 1 hk. Bei den Bergbauen auf Erdwachs bestanden 2 Bohrlöcher und 713 Schächte, von welchen 44 im Abteufen, 235 in Erdwachsgewinnung, 24 in Oelgewinnung und 410 ausser Betrieb waren.

Frankreich im J. 1894. Die Gesammtförderung von Mineralkohlen hat 27459137 t betragen (gegen 25738073 t im J. 1893); hiervon entfallen 27006090 t auf Steinkohlen und Anthracit (gegen 25249731 t) und 453047 t auf Braunkohlen (gegen 488342 t).

Die bedeutendste Steinkohlenförderung hat das grosse Steinkohlenbassin von Valenciennes in den Departements Nord und Pas-de-Calais aufzuweisen, und zwar mit einer Production von 15555660 t, diesem am nächsten steht das St. Etienner Becken mit einer Förderung von 3360994 t, hierauf folgt das von Alais mit 2020352 t, jene von Creusot und Blanzy mit 1643270 t, von Aubin mit 916046 t, Commentry mit 906100 t u. s. w.

Hinsichtlich der Braunkohlenproduction nimmt das Bassin von Fuveau (Aix) im Departement Bouches-du-Rhône mit einer Förderung von 379106 t den ersten Rang ein, während alle übrigen Braunkohlenbassins nur eine relativ sehr unbedeutende Production aufweisen.

Französische Colonien, Indochina. Steinkohle kommt in Anam und Tonking in reicher Menge vor, und der beträchtliche Unterschied der Gestehungskosten, welcher sich aus der Ersparniss der Transportkosten ergibt, gestattet den Wettbewerb dieser Kohlen auf den Märkten des äussersten Ostens mit den englischen und australischen Kohlen. Die Steinkohlengruben von Hongay befinden sich längs der Buchten von Along und Faï-toi-long in Tonking. Man fördert zur Zeit an zwei Punkten, in Nayotna und Haton, welche mit dem Hafen von Hongay durch eine schmalspurige Bahn verbunden sind, wo die Schiffe direct

beladen werden. Die „Société française des charbonnages du Tonkin", welcher diese Gruben gehören, hat im J. 1893 bereits 108 255 t Kohle, gegen 80 000 t im J. 1892, nach Hongkong verschifft.

Schweden förderte im J. 1893 199 933 t und 1894 213 634 t Steinkohlen. (Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe; Braunschweig, Vieweg, 1895 S. 483.)

Russland. Jährliche Production in Millionen Puds (= 16 381 t).

	Donetz-Becken	Moskauer Gebiet	Polen	Ural	Andere Gebiete	Zusammen
1866—1870	12,0	3,1	15,7	0,5	1,0	32,3
1871—1875	36,1	13,1	21,2	1,0	2,8	74,3
1876—1880	67,8	23,6	53,0	3,0	2,9	150,6
1881—1885	104,2	23,2	97,0	9,7	3,2	237,3
1886—1890	152,7	16,6	138,1	13,2	2,9	323,9
1891	191,6	11,0	158,8	15,0	4,0	380,5
1892	217,5	11,0	175,6	14,3	3,2	422,0
1893	239,3	10,9	192,1	15,0	4,0	461,3

Grossbritannien:

Revier		Zahl der Gruben	Kohlenförderung in 1000 t	Belegschaft (einschl. der bei der Gewinnung von Nebenproducten)		Leistung auf die Belegschaft	Todesquote
				unter Tage	insgesammt rund	unter Tage t	auf 1 Mill. t Förder.
South-Wales	1894	379	24 323	78 500	92 000	312	17,94
Yorkshire and Lincolnshire	1894	421	23 442	73 500	91 000	326	4,15
Durham	1894	222	22 939	60 200	79 000	469	3,32
Midland	1894	312	21 745	63 100	80 000	347	2,38
Newcastle	1894	235	21 223	56 700	71 000	380	3,62
Liverpool	1894	236	15 747	47 100	58 000	336	4,55
Scotland-East	1894	306	12 197	45 300	55 000	320	4,82
Ganz Grossbritannien	1894	3419	188 278	569 700	705 000	350	5,65
„ „	1893	3383	164 326	549 700	683 000	319	6,05
„ „ 1883—1892 (Durchschn.)		?	169 922	461 000	572 000	396	5,65
„ „ 1873—1882 „		?	138 087	403 300	503 000	377	7,42

Belgien 1893:

	Menge in t	Werth in Francs	Zahl der Arbeiter
Steinkohlen			
Hennegau	14 071 430	130 836 000	116 861
Namur	495 517	3 455 600	
Lüttich	4 843 572	47 114 300	
	19 410 519	181 405 900	

Asiatisches Russland (je 1000 Pud):

Gefördert wurden Kohlen in den Jahren	Kaukasische Kohlenlager	Kohlenlager der Kirgisensteppe	Tomer (Kuznekker) Kohlenbecken	Insel Sachalin Kohlenlager	Kohlenlager von Turkestan
1855	100	—	—	—	—
1860	100	185	55	133	—
1865	145	202	267	8	—
1870	198	478	350	123	75
1875	377	832	256	96	415
1880	387	1240	485	502	305
1885	213	1636	795	550	418
1890	605	127	1052	893	301

Japan lieferte (in 1000 Kwan = 3,75 t):

	Steinkohlen		Braunkohlen
	Staatliche Gruben	Privatbetriebe	Privatbetriebe
1886	108 157	261 230	4172
1890	1 783	696 590	5040
1891	3 973	847 821	4025
1892	5 842	848 093	—

Kohlen und Erdöl der wichtigsten Staaten, zusammengestellt vom französischen Ministerium:

Steinkohlen (St.) und **Braunkohlen** (B.).

Staaten und Gebiete	Productionsjahr	Production t	Gesammtwerth der Production in Francs	Durchschnittswerth für 1 t in Francs
Grossbritannien und Irland	1893	166 958 300	1 407 523 000	St. 8,43, B. 6,20
Vereinigte Staaten . . .	1893	165 300 000	1 037 096 000	St. 6,27
Preussen	1893	85 211 000	596 291 000	St. 8,00, B. 3,11
Oesterreich	1893	26 549 000	166 969 000	St. 8,51, B. 5,00
Frankreich	1893	25 651 000	294 791 000	St. 11,54, B. 8,92
Belgien	1893	19 411 000	181 405 000	St. 9,34
Russland	1892	6 922 000	—	—
Sachsen	1893	5 275 000	53 174 000	St. 11,52, B. 3,48
Australien	1892	4 141 000	40 591 000	St. 9,80
Kleinere deutsche Staaten	1893	4 118 000	20 943 000	St. 10,69, B. 3,15
Ungarn	1892	3 793 000	32 753 000	St. 12,15, B. 7,28
Canada	1892	3 036 000	38 047 000	St. 12,53
Indien und englische Besitzungen in Asien . .	1892	2 578 000	14 051 000	St. 5,45
Japan	1890	2 608 000	26 478 000	St. 10,15
Spanien	1893	1 520 000	11 614 000	St. 7,68, B. 5,94
Bayern	1893	882 000	10 360 000	St. 11,91, B. 4,06
Neuseeland	1892	684 000	9 519 000	St. 13,91
Schweden	1892	382 000	—	—
Italien	1893	317 000	2 174 000	St. 6,85
Chili	1891	240 000	—	—
Kapland und englische Besitzungen in Afrika . .	1892	160 000	2 507 000	St. 15,70
Indochina	1893	108 000	—	—
Tasmanien	1892	36 000	455 000	St. 12,54
Portugal	1892	18 000	277 000	St. 15,40
Griechenland	1893	12 000	126 000	St. 10,50
Total (rund)		525 900 000		

Erdwachs (E), Petroleum (P) und Naphta (N).

Staaten und Gebiete	Productionsjahr		Production t	Gesammtwerth der Production in Francs	Durchschnittswerth für 1 t in Francs
Vereinigte Staaten	1893	E	43 000	1 928 000	44,49
		P	6 236 000	149 869 000	24,03
Russland	1891	E	16 000	nicht bekannt	
		N	4 880 000	"	"
Grossbritannien und Irland	1893	E	1 988 000	12 336 000	6,20
		P	260	12 300	46,62
Frankreich	1893	E	222 000	1 612 000	7,27
Trinidad	1892	E	114 000	3 068 000	26,91
Canada		P	100 000	5 091 000	50,91
Oesterreich-Ungarn	1891	E	90	3 200	36,52
		P	88 000	7 665 000	87,10
Australien	1892	E	75 400	3 432 000	45,52
Kleinere deutsche Staaten	1893	E	36 000	268 000	7,44
		P	12 600	783 000	62,14
Indien und englische Besitzungen in Asien	1892	P	32 100	633 000	19,72
Italien	1893	E	26 000	566 000	21,77
		P	2 650	795 000	299,79
Preussen	1893	E	11 000	171 000	15,13
		P	1 400	180 000	131,89
Japan	1890	P	6 700	941 000	140,00
Spanien	1893	E	820	6 400	7,80
			11 360 000 t Petroleum und Naphta 2 532 000 t Erdwachs.		

Deutschlands Petroleumquellen bespricht O. Lang (Chem. Ind. 1895, 308), — Galizisches Erdöl, besonders geschichtlich H. Höfer (Oesterr. Bergh. 1895, 161).

Erdöl in Indien.

Die Gesammtproduction des bedeutendsten Petroleumfeldes in Birma betrug also im Jahre:

1886	34 180 Fass	1890	104 325 Fass
1887	56 512	1891	136 738
1888	61 670	1892	199 955
1889	68 357		

Dazu muss man noch die Production des Petroleumfeldes von Yenangyat hinzurechnen, um die Gesammtproduction Ober-Birmas zu erhalten. Erstere betrug im Jahre:

1887	900 Fass	1890	1059 Fass
1888	1041	1891	1140
1889	1051	1892	1233

Die Gesammt-Petroleumproduction Ober-Birmas betrug in den Jahren:

1886	34 180 Fass	1890	105 384 Fass
1887	54 412	1891	137 878
1888	62 721	1892	201 188
1889	69 408		

Das indische Petroleum rechnet man zu den schweren Oelen mit einem durchschnittlichen spec. Gew. von 0,876; das schwerste Oel ist im Minbu-Felde (spec. Gew. 0,902), das Petroleum von Yenangyoung ist etwas leichter (0,883 im Mittel); am leichtesten ist das von Yenangyat (0,816), das somit auch die höchste Ausbeute an leichten Oelen gewährt. Es liefern im Durchschnitt (in Vol.-Proc.):

	Leichte Essenz Siedepunkt unter 150°	Brenn-petroleum Siedepunkt 150 bis 300°	Schmieröl (Paraffin) 300 bis 400°	Rück-stände
Petroleum von Yenangyat	18,6	49,6	28,3	2
„ „ Yenangyoung	4,3	38,8	50,4	6,5
„ „ „	5,5	38,8	48,7	7
„ „ Minba	—	—	76,7	21,3

Das birmanische Petroleum steht somit dem russischen am nächsten, namentlich was den Gehalt an schweren Oelen und Paraffin betrifft.

Natürliches Gas. Wie amerikanische Blätter berichten, befinden sich die wichtigsten Gasfelder im westlichen Theil von Pennsylvanien, im westlichen Theil von Newyork, im nordwestlichen Theil von Ohio und in Central-Indiana. In grossen Mengen wurde überdies Naturgas in Arkansas, Californien, Illinois, Jowa, Kansas, Kentucky, Louisiana, Missouri, Süd-Dakota, Tennessee, Utah, West-Virginien, Wisconsin und Wyoming gefunden, doch hat der Druck, unter welchem es ausströmt, überall nachgelassen, so dass man gezwungen ist, es durch künstlichen Druck an die Verbrauchsstelle zu treiben. Auch der Verbrauch hat wesentlich abgenommen; so betrug der Werth des verbrauchten natürlichen Gases im Jahre 1894 nur 14000000 Doll., während er im J. 1888 noch 22500000 Doll. betrug.

II. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

Eisen.

a) *Untersuchungsverfahren.*

Zur schnellen Feststellung des Kohlenstoffgehaltes von Eisen schattirt man nach G. W. Peipers (D. R. P. Nr. 80 647) mit dem zu prüfenden Stahl eine Fläche auf ein helles, säurefestes Schleiftäfelchen, auf dem sich die Zeichnung ähnlich wie eine Bleischattirung deutlich hervorhebt. Die Zeichnung besteht aus einem Gemisch von grauglänzendem Eisen und dunklem Kohlenstoff. Nun taucht man das Täfelchen in ein Lösungsmittel, welches das Eisen wegschafft, so dass nur der Kohlenstoff übrig bleibt. Hierdurch erscheint eine wirkliche Kohlenschattirung, und zwar grobkörnig dunkel, wenn viel Kohlenstoff im Eisen war, feinkörnig heller, wenn wenig darin war. Mit einer Reihe von Stäbchen aus Stahl bezw. Eisen mit bekanntem Kohlenstoffgehalt macht man nun in derselben Weise vergleichende Untersuchungen. Das Auge erkennt dabei so deutlich, dass es mit Sicherheit 0,025 Proc. Unterschied im Kohlenstoffgehalt bestimmt. — Fig. 29 (S. 110) zeigt z. B. ein Stahlstück mit unbekanntem Kohlenstoff, sowie eine Reihe von zweckmässig abgestuften Probestäbchen, auf welchen die Kohlenstoffgehalte aufgeschlagen sind. Mit Ecken und Kanten des unbekannten Stahles reibt man nun eine Fläche auf ein Täfelchen und ebenso, womöglich daneben, macht man es mit einigen Probestäbchen und achtet bei diesem rohen Gekritzel nur darauf, dass schliesslich die Probeflächen gleich dunkel erscheinen. So erhält man dann eine bezeichnende Tafel, wie Fig. 30 (S. 110) sie zeigt. Dann taucht man das Täfelchen in ein niederes Becherglas und lässt, Zeichnung nach unten, einige Minuten lösen, bis der Eisenglanz verschwunden ist, wie Fig. 32 (S. 110) darstellt. Schliesslich, nachdem man etwas vorsichtig in Wasser abgespült hat, erhält man die deutliche Kohlenzeichnung. In Fig. 31 (S. 110) sieht man z. B., dass 0,15 Proc. Kohlenstoff nicht in Frage kommen kann, wohl aber 0,3 Proc., und da diese Zeichnung noch etwas dunkler ist, so sind es etwa 0,29 Proc., die der bisher unbekannte Stahl an Kohlenstoff enthält. Um noch schärfer zu

urtheilen, kann man sich einer Lupe bedienen, durch welche man die Körnung deutlicher sehen kann; man schliesst dann bei gleich intensiver Färbung nach erkannter gröberer Körnung auf etwas höheren Kohlenstoffgehalt. Durch geeignete Wahl der Lösungsmittel kann man mit diesem Verfahren auch verschiedene Kohlenstoffformen erkennen und auf Graphit und Kohlenstoff getrennt untersuchen. Als Täfelchen haben sich am besten solche aus Porzellan bewährt, aber auch Quarz, Mississippistein, heller Achat, mattes Hartglas u. s. w. sind zu verwenden. Als Lösungsmittel für Kohlenstoffuntersuchung nimmt man Kupferchloridchlorammonium oder Eisenchlorid, Jod in Jodkaliumwasser, verdünnte Salzsäure. Für Graphituntersuchung eignet sich Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure. — Will man auf Carbid und Graphit untersuchen, so behandelt man zunächst eine Strichprobe mit Kupferchloridchlorammonium und erzielt dadurch, dass der gebundene Kohlenstoff sowohl wie der Graphit übrig bleibt. Die gleiche Probe mit Normalstäben zeigt den Gesammtgehalt an Kohlenstoff im Allgemeinen. Nun bestimmt man den Graphit durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure. Anfänglich löst sich auch nur das Eisen und das Resultat wäre dadurch das gleiche; bei etwas stärkerer Concentration und etwa nach 2 bis 3 Minuten löst sich aber auch der gebundene Kohlenstoff (Carbid) und nur Graphit bleibt übrig. Besondere graphithaltige Eisennormalstäbe geben nun durch Vergleichsprobe den Graphitgehalt direct; was dann noch an Kohlenstoffprocenten gegenüber der ersten Probe (mit Kupferchloridchlorammonium behandelt) fehlt, war Carbid und so erhält man durch die Differenz zahlengemäss auch diesen. — Erwähnt sei noch, dass schon das Gefühl beim Probeschattiren aus einer Anzahl Normalstäben die nächstliegenden rasch auswählt, da man die Naturhärte beim Auftragen ganz gut unterscheidet. — Besonders zu empfehlen ist das Verfahren seiner Einfachheit wegen für „Schöpfproben“, welche verworfen werden, so lange sie nicht den gewünschten Kohlenstoffgehalt aufweisen. Als Vorzug des Verfahrens ist auch wohl zu beachten, dass die Probe unabhängig von der Gestalt und ohne Lädirung des Stückes und für Blöcke jedes Ge-

Fig. 29.



Fig. 30.

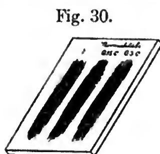


Fig. 31.

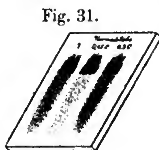
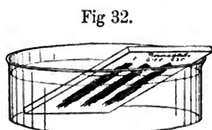


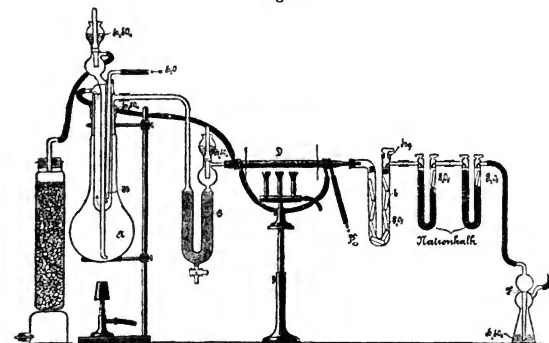
Fig 32.



wichtes den Gehalt ermittelt, und dass man an jedem Ort sich die Strichprobe rasch nehmen kann, wenn man ein Porzellantäfelchen mit sich führt. — Das Verfahren wird gelobt (Z. angew. 1895, 466).

Kohlenstoffbestimmung im Eisen. Nach F. Wüst (Stahleisen 1895, 389) sind die Schlauchverbindungen sämmtlich an dem Kühlerhals angebracht, so dass der Auflösungs- und Entwickelungskolben nach unten weggezogen, somit dessen Reinigung und Beschickung vorgenommen werden kann, ohne dass irgend welche Schlauchverbindung vorher gelöst werden müsste. Der Kolben *A* (Fig. 33) hat je nach der Grösse der Einwage einen Inhalt von 500 bis 800 cc und ist mit einem etwa 15 cm langen und 4 cm weiten Hals versehen. An dem Hals sitzt

Fig. 33.



eine 4 cm lange Schlifffläche, welche nach oben sich in einen 3 bis 4 cm hohen, zur Abdichtung mit Schwefelsäure dienenden Trichter erweitert. In die Schlifffläche passt eine Verschlussklappe, welche seitlich mit einem Rohrstutzen zum Abzug der Gase versehen ist und welche innerhalb der Klappe den Kühler *B* angeschmolzen trägt, der bis in den Kolben hinabreicht und durch welchen ein mittleres, unten offenes Rohr bis auf den Boden des Entwickelungskolbens geht, das zum Durchsaugen von Luft und Einbringen von Flüssigkeit dient. Das Wasser wird dem Kühler durch eine ins Innere desselben reichende Röhre an der tiefsten Stelle zugeführt, zum Ablauf des Wassers ist oben ein Rohrstutzen angebracht. Das Trocknen der gebildeten Kohlensäure geschieht in dem U-Rohr *C*, welches mit Glasperlen gefüllt ist, welche mit concentrirter Schwefelsäure benetzt werden. Das U-Rohr besitzt einen Ablasshahn, der jedoch durch überstehende Schwefelsäure stets abgedichtet ist, und einen zum Nachfüllen frischer Schwefelsäure dienenden Glockentrichter. An das U-Rohr schliesst sich ein 25 cm langes Platinrohr *D* von 18 mm lichter

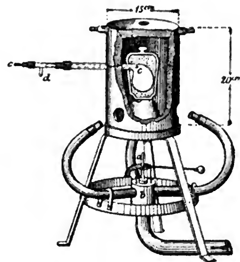
Weite an, welches mit Kupferoxyd gefüllt ist. Damit die Gummistopfen unter der Hitze nicht leiden, sind zwei Asbestscheiben auf beiden Seiten aufgeschoben und ist das Platinrohr hinter denselben mit 2 Bleiröhrchen umwickelt, durch welche Wasser geleitet wird. Die U-Röhre *E* dient zum vollständigen Trocknen der Kohlensäure; dieselbe enthält glasige Phosphorsäure. Damit die Phosphorsäure nicht allzu oft erneuert werden muss, ist der mit Quecksilber gedichtete Absperrhahn angebracht, um beim Abnehmen der Wiegeröhrchen sofort die U-Röhre verschliessen zu können. Die Wiegeröhrchen enthalten gesiebten Natronkalk und glasige Phosphorsäure.

Barymhydratlösung als Absorptionsmittel bei der Bestimmung des Kohlenstoffes im Stahl. Nach J. O. Handy (J. Amer. 17, 247) hat die Verwendung von Baryumhydrat folgende Vortheile: 1. Das Baryumcarbonat kann abfiltrirt, gewaschen, geglüht und gewogen werden. 2. Der Ueberschuss der Baryumhydratlösung kann titrirt werden a) durch Oxalsäure, ohne das Baryumcarbonat abzufiltriren, oder b) durch Schwefelsäure, nachdem man den Niederschlag abfiltrirt hat; letztere Methode lässt den Farbumschlag besser erkennen. — Man löst z. B. 10 g Stahl, welcher etwa 0,06 Proc. Kohlenstoff enthält (bei höherem Kohlenstoffgehalt entsprechend weniger) in einer Mischung von etwa 215 g Kupfer- und Kaliumchlorid in 600 g Wasser unter Zusatz von 40 g Salzsäure. Man filtrirt durch ein im Sauerstoffstrom geglühtes Asbestfilter, wäscht, trocknet den Rückstand bei 100° und verbrennt ihn in einer Verbrennungsröhre. Die entweichenden Gase streichen zuerst durch ein U-förmig gebogenes Rohr, dessen einer Schenkel mit Calciumchlorid und dessen anderer Schenkel mit entwässertem Kupfersulfat beschickt ist; darauf gelangen die Gase durch 2 mit je 15 cc Baryumhydratlösung gefüllte Kugelröhren. Der Inhalt derselben wird nach beendigter Verbrennung filtrirt, indem man gleichzeitig über die Oberfläche der Baryumhydratlösung kohlensäurefreie Luft streichen lässt, um weitere Bildung von Baryumcarbonat zu verhindern. Nachdem man den Niederschlag mit kohlensäurefreiem Wasser gewaschen hat, titrirt man sofort mit 0,1 Normalschwefelsäure und Phenolphtaleïn als Indicator. 1 cc Schwefelsäure entspricht dann 0,0006 g Kohle. Die benutzte Baryumhydratlösung enthalte etwa 20 g Hydroxyd im Liter.

Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen bespricht sehr eingehend F. Förster (Z. anorg. 8, 274). — Ledebur (J. 1893, 191), Göttig (J. 1893, 184) und Hempel (J. 1893, 195) kommen zu dem übereinstimmenden Ergebniss, dass die gebräuchlichsten Verfahren zur Kohlenstoffbestimmung im Eisen bei richtiger Ausführung gleich genaue und sichere Ergebnisse liefern. Das Berzelius'sche, von Pearse und Greath und von Ullgreen verbesserte Kupferammoniumchloridverfahren, das Berzelius-Wöhler'sche Chlorverfahren, das Weyl'sche Verfahren, bei welchem das Eisen als Anode durch einen schwachen galvanischen Strom gelöst und der dabei hinterbleibende Rückstand verbrannt wird, und schliesslich das Chromsäureverfahren erwiesen sich,

was die Schärfe der damit zu erlangenden Ergebnisse betrifft, einander gleichwerthig. Ledebur zeigte ausserdem, dass auch das Eggertz'sche colorimetrische Verfahren richtige Werthe für den Kohlenstoffgehalt des Stahles und Flusseisens zu geben vermag, wenn die hierbei miteinander verglichenen Eisensorten auf die gleiche Art gekühlt waren. Unter den übrigen Verfahren nimmt in Bezug auf Schnelligkeit und Leichtigkeit der Ausführung dasjenige, bei welchem die Eisenprobe mit Chromschwefelsäure verbrannt wird, weitaus die erste Stelle ein. Dagegen fand Lorenz (J. 1893, 195) durch Verbrennung des Eisens höhere Kohlenstoffzahlen, als nach den übrigen Verfahren. Förster hat nun die Verbrennung des Eisens mit Bleichromat in kleinen Porzellanretorten vorgenommen. Die Erhitzung derselben geschah durch Leuchtgas in einem Ofen, dessen Einrichtung und Abmessungen aus der Abbildung (Fig. 34) zu ersehen sind. Er ruht auf einer durch einen starken eisernen Dreifuss getragenen Asbestplatte und besteht aus Scharmotte. An seinen senkrechten Wänden ist er von Eisenblech umgeben, sein oberer Theil lässt sich an Griffen abheben. — Die Heizgase gehen zunächst durch das Hauptbrennerrohr, welches durch ein mittels der Zahnstange *a* auf und ab zu bewegendes Kegelventil verschlossen werden kann. Durch dieses treten die Gase in eine Kammer *b*, welche nach drei Seiten kurze (in der Zeichnung fortgelassene) Ansatzstutzen trägt; in diese sind die halbkreisförmig aufwärts steigenden eigentlichen Brennerrohre eingeschraubt. Die Erhitzung des Ofens geschah in einer von P. Munscheid in der königlichen Münze eingeführten und seither auch in der Reichsanstalt häufig benutzten Weise, indem in einem kleinen Gebläse das zur Verbrennung gelangende Leuchtgas mit der nöthigen Luftmenge gemischt und mit dieser zusammen dann von ihm in die Brenner geblasen wurde. Ein Zurückschlagen der Flammen in die mit dem explosiven Gasgemisch gefüllten Brenner hat keine nennenswerthe Gefahr im Gefolge und lässt sich im Uebrigen bei geeigneter Bedienung des Gebläses leicht vermeiden. Dieses trieb man mittels Schnurlaufs durch einen (von Siemens & Halske bezogenen) viertelpferdigen Elektromotor an, auf dessen Achse eine hölzerne Triebscheibe von 18 cm Durchmesser befestigt wurde. Setzte man den Elektromotor in schnellste Umdrehung, so konnte bei richtiger Regelung von Gas- und Luftzufuhr der Ofen auf helle Weissglut erhitzt werden; brachte man einen Tiegel mit mehreren 100 g recht reinen Würfelnickels in den Ofen, so war dieses etwa 20 Minuten nach Entzündung des Gases vollkommen geschmolzen. Ein Schmiedeisen mit 0,07 Proc. Kohlenstoff

Fig. 34.



zu schmelzen, gelang jedoch auch bei zweistündiger Erhitzung auf die höchste, bei der beschriebenen Versuchsanordnung zu erreichende Temperatur nicht. Diese dürfte in der Nähe von 1500° liegen, da Nickel bei etwa 1490° schmilzt. — Zur Gaszufuhr reicht für die Erzielung von Temperaturen bis zur Schmelzhitze des Kupfers ein gewöhnlicher 3 mm-Hahn aus, und zur Erzeugung von Nickelschmelzhitze im Ofen ist die dreifache Gasmenge nöthig. — Die zu analysirende, in Gestalt eines Pulvers oder von Bohr- und Drehspänen vorliegende Eisenprobe, von welcher je nach ihrem Kohlenstoffgehalt 1 bis 3 g angewandt wurden, ward, mit 30 bis 50 g des vorher sorgfältig ausgeglühten Bleichromats gemischt, in eine etwa 50 cc fassende Porzellanretorte eingetragen. Um zu verhindern, dass das bei der Verbrennung sich bildende Bleioxyd bei der hohen Temperatur das Porzellan durchfrisst, musste die Wand und zumal der Boden der Retorte eine hinreichende Stärke besitzen. Die angewandten Retorten waren am Boden 5 mm dick und die Wände verjüngten sich nach oben zu einer Stärke von 2 bis 3 mm; der Hals der Retorte, welcher seiner ganzen Länge (21 cm) nach die lichte Weite von 1 cm hatte, war an der Mündung zur leichteren Aufnahme von Kautschukverbindungen glasirt. Die Retorten wurden von der Berliner Königlichen Porzellanmanufactur hergestellt. Nach geschehener Beschickung wurde die Retorte, in einem geformten Tiegel [1]) aus Graphitthon in feinen Quarzsand eingebettet, in den Ofen gebracht. Der Tiegel trug einen ringförmigen, mit einem Deckel zu verschliessenden Aufsatz, in dessen Wand ein Einschnitt gefeilt wurde, um den Hals der Retorte hindurchtreten zu lassen. Dieser wurde durch eine in der Wand des Ofens zwischen seinem oberen und unteren Theil ausgesparte Oeffnung ins Freie geführt; einige über ihn gestreifte Platten von Asbestpappe hielten die Strahlung des Ofens so vollkommen zurück, dass die Mündung des Retortenhalses sich nur unerheblich erwärmte. Durch das thönerne Pfeifenrohr *c* konnte trockene kohlensäurefreie Luft in die Retorte geleitet werden. Das Rohr *d* führte zu den Absorptionsapparaten. — Zwischen diesen und der Retorte wurde ein in einem kleinen Ofen ruhendes kurzes Verbrennungsrohr mit Bleichromat eingeschaltet. Die Absorption der Kohlensäure geschah nach Trocknung durch Chlorcalcium in der bei der Elementaranalyse üblichen Weise im Kaliapparat. An die Absorptionsapparate konnte ein Aspirator angeschlossen werden. Mit letzterem wurde, sobald der Apparat zusammengestellt war, durch diesen etwa 1 *l* kohlensäurefreier Luft in mässig schnellem Strome hindurchgesaugt, während der Kaliapparat gewogen wurde. Nachdem dieser dann eingeschaltet und die Verbindung des Rohres *c* mit den vorgelegten Kaliröhren abgeschlossen war, wurden die Flammen unter dem Verbrennungsrohr und im Schmelzofen angezündet. Die Hitze in letzterem wurde allmählich bis zum Beginn der Kohlensäureentwickelung gesteigert,

1) Diese Tiegel und die zugehörigen Aufsätze wurden der Reichsanstalt von Ludwig Raum in Nürnberg geliefert.

welche je nach den Umständen bei dunkler oder bei hellerer Rothglut eintritt, und dann so geregelt, dass die Verbrennung einen regelmässigen, nicht zu schnellen Verlauf nimmt. Lässt die Gasentwickelung nach, so steigert man die Hitze im Ofen weiter bis auf helle Gelbglut; dabei tritt in Folge der Zersetzung des überschüssigen Bleichromats ein ziemlich lebhafter Sauerstoffstrom durch den Apparat. Nach etwa 10 Minuten ertheilt man, um die Verbrennung des Eisens vollständig zu machen, dem Gebläse die grösstmögliche Geschwindigkeit, indem man gleichzeitig Gas- und Luftzufuhr entsprechend regelt, und hält den Ofen etwa $^1/_4$ Stunde auf hellster Weissglut. Schliesslich saugt man wieder mittels des Aspirators 1 bis 2 *l* kohlensäurefreier Luft durch den Apparat, während man die Hitze im Ofen bei allmählich verlangsamtem Gange des Gebläses nach und nach vermindert. Endlich wägt man den Kaliapparat aufs Neue. Die ganze Dauer einer derartigen Kohlenstoffbestimmung beläuft sich auf höchstens 3 Stunden. Da es hellster Weissglut bedarf, wenn man der vollständigen Verbrennung einer im Bleichromat fein vertheilten Eisenprobe sicher sein will, so wurde jedesmal in den die Retorte umgebenden Sand zwischen hohlen Thonscherben ein Stück Nickel gebracht, welches, je nachdem es geschmolzen ist oder nicht, angibt, ob der Ofen diejenige hohe Temperatur erreicht hat, bei welcher die Verbrennung des Eisens sicher eine vollständige ist. — Ein Vorzug dieser Anordnung zur Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen besteht darin, dass man dabei ganz unabhängig ist von der äusseren Form der zu analysirenden Eisenprobe. Während die meisten Verfahren zur Kohlenstoffbestimmung im Eisen eine oft sehr weitgehende Zerkleinerung des Probegutes verlangen, wünscht man gelegentlich ein einzelnes ganzes Stück einer Eisensorte zu analysiren. Von den bisher üblichen Verfahren kann nur das Weyl'sche diesem Zwecke entsprechen. — Oxydirt man nun ganze Stücke von Eisen mit Bleichromat, so erfolgt die Verbrennung leichter, als bei Anwendung des Eisens in feiner Vertheilung. Die durch den Verbrennungsvorgang selbst entwickelte und an einer Stelle concentrirte Wärmemenge ist so bedeutend, dass es bei Verbrennung ganzer Stücke von Eisen keiner so bedeutenden äusseren Wärmezufuhr bedarf, wie sie zur vollständigen Oxydation fein vertheilten Eisens nöthig ist. Trägt man in etwa 20 g geschmolzenes Bleichromat ein 2 bis 3 g schweres Stück Eisen ein, so erstrahlt nach wenigen Augenblicken das Innere des Tiegels in hellster Weissglut und eine Funkengarbe sprüht aus seinem Innern hervor. — Die Ergebnisse der vorgenommenen Analysen sind in der folgenden Uebersicht (S. 116) zusammengestellt, in welcher der Kohlenstoffgehalt der untersuchten Eisensorten in Hunderttheilen angegeben ist. Diese gestattet auch einen Vergleich der nach dem Verbrennungsverfahren gefundenen Werthe mit den bei den gleichen Eisensorten nach dem Chromsäureverfahren ermittelten.

Daraus ergibt sich, wenn man zunächst von den ersten drei kohlenstoffreichen Eisensorten absieht, dass man für Eisen, welches 2 Proc. und weniger Kohlenstoff enthält, stets die gleichen Werthe findet, ob man die

Bezeichnung der Eisensorte	Kohlenstoffgehalt, nach dem Verbrennungsverfahren gefunden		Kohlenstoffgehalt, nach dem Chromsäureverfahren gefunden, wenn dieses ausgeführt wurde		
	bei Anwendung zerkleinerter Eisenproben	bei Anwendung der Eisenproben in ganzen Stücken	nach Hempel	nach Ledebur	nach Corleis
Ferromangan mit 0,90 Proc. Si und 48,1 Proc. Mn	6,63	—	6,01	6,26	6,37
	6,49	—	6,13	6,04	6,40
	6,64	—	—	6,00	—
Spiegeleisen mit 0,65 Proc. Si und 10,05 Proc. Mn	—	5,00	4,42 4,41	4,71	4,81
	5,01	4,93	4,48 4,21	4,70	4,97*
	—	4,95	4,44 4,27	—	—
	—	—	4,38 4,54*	—	—
Graues Giessereiroheisen	3,89	3,87	3,96	—	3,93
	—	3,89	3,72	—	3,94
	—	3,94	3,85	—	3,97
Weisses Holzkohlenroheisen	1,99	2,13	2,06	—	—
	—	2,00	2,03	—	—
	—	—	2,01	—	—
Stahl Nr. 1 . . .	1,25	1,29	1,27	1,30	—
	—	1,28	1,26	1,31	—
	—	1,31	1,28	—	—
Stahl Nr. 2 . . .	0,77	0,71	0,71	—	—
	—	0,74	0,73	—	—
	—	0,70	0,69	—	—
Stahl Nr. 3 . . .	0,42	0,44	0,47	—	—
	—	—	0,45	—	—
Stahl Nr. 4 . . .	0,29	0,27	0,27	—	—
	—	—	0,28	—	—
Wolframstahl mit 2,14 Proc. W, 0,40 Proc. Si und 0,24 Proc. Mn	—	1,14	1,14	—	—
	—	1,12	1,11	—	—

Analyse nach dem Verbrennungsverfahren oder nach dem Chromsäureverfahren ausführt, und dass auch beide Arbeitsweisen in Bezug auf die Uebereinstimmung der nach ihnen bei einem und demselben Eisen erhaltenen Werthe einander ebenbürtig gegenüberstehen. Nach den übereinstimmenden Erfahrungen von Ledebur, Göttig und Hempel liefern nun aber das Chlorverfahren, das Kupferammoniumchloridverfahren und das Weyl'sche Verfahren die gleichen Werthe für den Kohlenstoffgehalt der Eisensorten wie das Chromsäureverfahren. Es kann somit auch das Verbrennungsverfahren für die in Rede stehenden kohlenstoffärmeren Eisensorten keine anderen Werthe für den Kohlenstoffgehalt liefern, als sie nach den bisher üblichen Verfahren zu erhalten sind, vorausgesetzt natürlich, dass diese richtig ausgeführt werden. Förster

gelangt hierin also zu einem dem Lorenz'schen Befunde gerade entgegengesetzten Ergebniss. Eine besondere Besprechung verdienen die bei der Kohlenstoffbestimmung in dem untersuchten grauen Roheisen erhaltenen Ergebnisse. Auch hier gaben die Verbrennung mit Bleichromat und das Chromsäureverfahren stets gut übereinstimmende Werthe, wenigstens wenn das letztere nach den Angaben von Corleis (J. 1894, 136) ausgeführt wurde. Hempel hat nun u. A. gerade ein in seinem Kohlenstoffgehalt dem in der Uebersicht aufgeführten ziemlich nahestehendes, graues Roheisen benutzt, um zu zeigen, dass seine Arbeitsweise dieselben Kohlenstoffzahlen gibt, wie die übrigen zumeist gebräuchlichen Verfahren. Die bei der Analyse des grauen Roheisens nach Hempel's Verfahren gefundenen Zahlen zeigen, dass man in der That auch in diesem Falle danach richtige Werthe erhalten kann, dass dabei aber auch unter Umständen etwas zu niedrige Ergebnisse gefunden werden können. Noch mehr tritt dies bei der Kohlenstoffbestimmung im Spiegeleisen oder im Ferromangan hervor. Hier zeigt sich, dass die nach dem Chromsäureverfahren erhaltenen Werthe je nach der angewandten Arbeitsweise von einander sehr erheblich abweichen und fast durchweg mehr oder weniger hinter den durch Verbrennung auf trockenem Wege erhaltenen Zahlen zurückbleiben. Beim Chromsäureverfahren entgeht entweder Kohlenstoff in Gestalt von Kohlenwasserstoffen der Absorption durch Alkali, oder es hinterbleibt Kohlenstoff unverbrannt im Zersetzungskolben. Die erste dieser Fehlerquellen ist bisher fast allein bei der Durcharbeitung des Chromsäureverfahrens in Betracht gezogen worden, und die zu ihrer Vermeidung gemachten, schon in der Einleitung erwähnten Vorschläge haben sich gut bewährt. Ein Entweichen von Kohlenwasserstoffen tritt in der That, wie Hempel gezeigt hat, auch dann nicht ein, wenn man die kohlenstoffreichsten Roheisensorten bei Gegenwart von Quecksilber mit Chromschwefelsäure oxydirt. Es wurde das sauerstoffreiche, kohlensäurefreie Gas, welches in der Gasbürette des Hempel'schen Apparates nach Vollendung einer Analyse des Spiegeleisens zurückblieb, in langsamem Strome durch eine glühende Platincapillare und alsdann durch eine gemessene Menge eines sehr verdünnten, mit etwas Chlorbaryum versetzten Barytwassers von bekanntem Gehalt geleitet. Nachdem sich der nie ausbleibende, aber stets sehr geringfügige Niederschlag von kohlensaurem Baryt abgesetzt hatte, wurde ein gewisser Theil der überstehenden Flüssigkeit mit der Pipette herausgenommen und mit Oxalsäure unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator zurücktitrirt. Die auf diese Weise gefundenen Kohlensäuremengen waren stets sehr gering: bei einem Versuch, welcher nur 4,21 Proc. Kohlenstoff im Spiegeleisen ergab, wurden beispielsweise 0,2 cc Kohlensäure gefunden, welche aus Kohlenwasserstoffen stammten. Derartige kleine Kohlensäuremengen reichen bei weitem nicht aus, um den bei der Kohlenstoffbestimmung im Spiegeleisen nach dem Hempel'schen Verfahren sich ergebenden Fehlbetrag zu decken. Es bleibt somit nur übrig, dass die zweite obengenannte Fehlerquelle in Betracht zu ziehen ist, wenn die in

der That ja durch Säuren so schwer angreifbaren kohlenstoffreichen Roheisensorten nach dem Chromsäureverfahren analysirt werden. Die Richtigkeit dieser Folgerung ergibt sich aus dem starken Einfluss, welchen der verschiedene Grad der Feinheit der angewandten Eisenpulver in den in Rede stehenden Fällen auf das Analysenergebniss ausübt. Während die übrigen Kohlenstoffzahlen beim Ferromangan und Spiegeleisen mit einem Pulver vorgenommen wurden, welches durch ein etwa 400 Maschen auf 1 qc enthaltendes Sieb hindurchgegangen war, wurden die mit einem Stern bezeichneten Werthe mit einem noch erheblich feiner gepulverten Material erhalten. Man sieht, die so nach dem Hempel'schen Verfahren gewonnene Zahl ist höher als alle übrigen auf gleiche Weise erhaltenen, und der nach Corleis' Arbeitsweise gefundene Werth stimmt mit den bei der Verbrennung mit Bleichromat erhaltenen überein. Es ergibt sich also, dass das Chromsäureverfahren bei der Anwendung auf kohlenstoffreiche Eisensorten zwar leicht in Folge unvollständiger Verbrennung zu niedrige, günstigenfalls aber auch hier richtige Werthe zu geben vermag. Es konnte ferner auch aus dem untersuchten Spiegeleisen eine kleine Menge eines in allen Säuren unlöslichen Körpers abgeschieden werden, welcher fettglänzende, schwarze Schuppen darstellte; seine Menge betrug höchstens 0,1 Proc. des Spiegeleisens. Der Analyse nach erwies sich diese Substanz als nahezu reiner Graphit, an Silicium enthielt sie nur 1,7 Proc. Die Schwierigkeiten, welche das Chromsäureverfahren bei der Untersuchung von Spiegeleisen oder Ferromangan hinsichtlich seiner Ausführung bietet, bringen es mit sich, dass in diesen Fällen die verschiedenen Arbeitsweisen von einander so abweichende Kohlenstoffzahlen ergeben. — Dass die nach dem Hempel'schen Verfahren erhaltenen Werthe die niedrigsten sind, dürfte vielleicht darin begründet sein, dass dabei das Eisen im luftverdünnten Raume, also bei niederer Temperatur als bei den beiden anderen unter Atmosphärendruck arbeitenden Verfahren, mit der Chromschwefelsäure gekocht wird, und dass andererseits das sich ausscheidende Quecksilbersalz leicht Eisentheilchen umhüllen und dadurch ihre Lösung noch besonders erschweren kann. — Die von Ledebur empfohlene Ausführungsweise des Chromsäureverfahrens lieferte diesem bei der Analyse von grauem Roheisen etwas zu niedrige Kohlenstoffzahlen. Es dürfen daher die von Förster damit bei Ferromangan und bei Spiegeleisen gefundenen Werthe nicht überraschen; stets beobachtete er nach diesen Bestimmungen auch kleine Reste unangegriffener Substanz im Zersetzungskolben. Die Kohlenstoffbestimmung im Ferromangan und Spiegeleisen wird man daher besser nach der Vorschrift von Corleis unter Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses von Chromschwefelsäure vornehmen. Da die Ergebnisse des Chromsäureverfahrens aber auch hier sehr durch die mehr oder weniger feine Vertheilung des Probegutes beeinflusst werden können, so gibt hier auch dieses Verfahren keine volle Gewähr für die Sicherheit der erhaltenen Ergebnisse. — Diese besteht aber hinlänglich bei dem von solchen Einwänden freien Verbrennungsverfahren mit Bleichromat. Man

wird sich desselben daher mit Vortheil bei der Analyse kohlenstoffreicher Roheisen bedienen, zum mindesten dann, wenn es auf grosse Genauigkeit der Bestimmung ankommt. Im Uebrigen wird das Verbrennungsverfahren dann zweckmässig für die Kohlenstoffbestimmung in allen Eisensorten herangezogen werden, wenn man diese in beliebiger Form, in grober Vertheilung oder ganzen Stücken, zur Anwendung bringen will. Man kann daher für den Gehalt der verarbeiteten Eisensorten, des Stahls und Schmiedeisens, an Kohlenstoff durch Analyse auf trockenem wie auf nassem Wege übereinstimmende Werthe von grosser Schärfe und Zuverlässigkeit erhalten. Am schnellsten und sichersten gelangt man zu diesen, wenn man sich des Chromsäureverfahrens in der von Hempel angegebenen Ausführungsweise bedient.

Bei Wolframstahlen konnte sich Förster dadurch helfen, dass er statt der Lösung des Kupferammoniumchlorids eine solche von Kupferammoniumoxalat anwandte. Diese wurde so hergestellt, dass eine 10proc. Kupfersulfatlösung mit soviel einer in der Wärme gesättigten Ammoniumoxalatlösung versetzt wurde, dass der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder löste. Von dieser Lösung wurden 250 cc auf 2 bis 3 g der Späne des zu analysirenden Wolframstahles gegossen und 5 Stunden unter häufigem Umrühren damit im Wasserbade auf etwa 80° erwärmt. Es scheidet sich Kupfer aus, während die Flüssigkeit durch das in Lösung gehende Eisen eine grüne Farbe annimmt. Man giesst sie vom Rückstande ab, löst in der sonst üblichen Weise das in diesem enthaltene Kupfer mit Kupferammoniumchloridlösung und verbrennt die nunmehr hinterbleibende kohlige Substanz nach dem Abfiltriren und Trocknen im Sauerstoffstrome.

Graphitbestimmung im Roheisen. Nach P. H. Shimer (Transact. 1895) muss die Probe in Salpetersäure gelöst werden, da Salzsäure das in jedem Eisen enthaltende Titancarbid nicht zersetzt.

Einheitliche Untersuchungsverfahren für Eisen und Stahl wurden auf der internationalen Conferenz zur Vereinbarung einheitlicher Prüfungsverfahren von Bau- und Constructionsmaterialien in Zürich am 9. Sept. 1895 besprochen (vgl. Oesterr. Bergh. 1895, 550; Stahleisen 1895, 989).

H. Wedding betonte, dass der Regel nach die Festigkeitseigenschaften allein für die Beurtheilung des Eisens maassgebend sind. Für den Eisenhüttenmann bleibt demnach die schwierige Aufgabe, dem Eisen sogleich bei den chemischen Processen der Herstellung eine solche Beschaffenheit zu geben, dass nach der Fertigstellung die geforderten Festigkeitseigenschaften vorhanden sind, und dass einerseits nicht nur die Prüfung beliebig ausgewählter Proben die Richtigkeit der Voraussetzung, dass das zu liefernde Eisen den Anforderungen an die Festigkeitseigenschaften entsprechen werde, bestätigt, sondern auch die Sicherheit gegeben wird, dass das gelieferte Eisen beim Gebrauch den Anforderungen an die physikalischen und mechanischen Eigenschaften genügt. In vielen Fällen treten zu den Anforderungen an bestimmte

Festigkeitseigenschaften auch noch die an eine bestimmte Härte. — Die Festigkeits- und Härteeigenschaften sind nun allerdings in erster Linie von der chemischen Zusammensetzung des Eisens abhängig, aber auch in wechselndem Maasse von der Vertheilung der chemischen Bestandtheile unter die einzelnen Gefügetheile und von der Aneinanderreihung der einzelnen Gefügetheile selbst. Die Vertheilung der chemischen Bestandtheile unter die Gefügetheile, welche bisher nur durch mikroskopische Untersuchung festgestellt werden kann, ist bei gleicher Elementarzusammensetzung abhängig von der Art der Abkühlung des Eisens nach seiner Herstellung, d. h. der Regel nach von der Schnelligkeit der Abkühlung aus dem heissen, heutigen Tags meist flüssigen Zustande, in welchem das Eisen erzeugt war. Die Art der Aneinanderreihung der Gefügetheile ist zwar auch von der Art der Abkühlung (z. B. bei Härtung des Stahls), aber in höherem Maasse noch von der mechanischen Bearbeitung durch Druck oder Schlag, d. h. durch Hämmern, Walzen oder Pressen abhängig. Unter der Voraussetzung, dass die Abkühlungs- und Bearbeitungsart bei zwei verschiedenen Eisenstücken die gleiche war, werden die Festigkeitseigenschaften allein von der chemischen Zusammensetzung abhängen. Da der Eisenhüttenmann der Regel nach in der Lage ist, die Abkühlungs- und die Bearbeitungsart zu wählen, kann er also die Festigkeits- und Härteeigenschaften auch von dem chemischen Processe der Erzeugung abhängig machen. Die elementare Zusammensetzung ist mithin von so grossem Einfluss auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Eisens, dass man nach ihr innerhalb der angegebenen Grenzen ein zuverlässiges Urtheil über diese Eigenschaften im voraus fällen kann. — Wenn auch vorausgegangene Arbeiten noch nicht eine zuverlässige Grundlage geschaffen haben, so ist doch der gegenwärtige Zustand unserer Kenntnisse schon genügend, um unter den angegebenen Einschränkungen aus der chemischen Zusammensetzung die voraussichtlichen physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Eisens abzuleiten, und der Eisenhüttenmann, welcher nicht erst warten kann, ob die Prüfung seines Eisens auch wirklich den Anforderungen genügt, sondern bei der Erzeugung und Darstellung mit Sicherheit voraussehen muss, dass dies der Fall sein wird, ist in erster Linie auf die chemische Analyse angewiesen. Die chemische Analyse ist daher eine der Grundbedingungen jeder vernünftigen Eisenerzeugung. — Die chemische Analyse kann nach zwei Richtungen hin erfolgen oder eins von zwei Zielen erstreben. Erstens kann durch eine möglichst schnelle und einfach anzustellende Analyse, bei welcher nur die Grösse der Fehlergrenzen genau festgestellt sein muss, eine für die Praxis genügende Bestimmung einzelner Elemente oder Stoffe ausgeführt werden, ohne dass auf eine absolute Genauigkeit Anspruch gemacht wird. Zweitens kann umgekehrt mit möglichster Genauigkeit, ohne Berücksichtigung der Zeit und des Aufwandes an Mitteln die Feststellung aller oder einiger Elemente im Eisen Aufgabe sein. Das Ziel der ersten Methode umschliesst die Eisenprobirkunst, das Ziel der

zweiten liegt auf dem Gebiete der allgemeinen quantitativen Analyse. Beide Fälle kommen in der Praxis im laufenden Betriebe alltäglich vor. Wenn z. B. von einem mit Erzen befrachteten Schiffe in kurzer Zeit nach der Ankunft eine Versteigerung stattfinden soll, muss oft innerhalb einer ganzen oder gar halben Stunde der Eisengehalt dem Bieter so genau bekannt sein, dass er kein für ihn unvortheilhaftes Gebot thut. Es kommt dabei nur darauf an, da der Werth nach ganzen Procenten bezahlt wird, dass der Fehler der Probe nicht mehr als $^1/_2$ Proc. beträgt. Hat man ferner im Mårtinofen ein phosphorhaltiges Eisen zu bearbeiten, so kommt es darauf an, dass das Endproduct weniger als einen bestimmten Phosphorgehalt (z. B. als 0,1 Proc.) besitzt. Wieviel weniger Phosphor in dem Eisen enthalten ist, bleibt im Uebrigen ganz gleich. Dasselbe gilt von dem Schwefelgehalt des Eisens; wenn dieser unter einer bestimmten Grenze bleibt, ist das Eisen stets für bestimmte Zwecke brauchbar. Dass der Phosphorgehalt oder der Schwefelgehalt unter der höchsten zulässigen Grenze bleibt, ist alles, was der Eisenhüttenmann zu wissen braucht, bevor er das Eisen absticht oder bevor er die nächste Hitze beginnt. Weiss er, dass seine schnell auszuführende Probe höchstens 0,01 Proc. Fehler nach oben oder nach unten aufweist, so kann er sich zufrieden geben, wenn der Probirkünstler nicht mehr als 0,09 Proc. Phosphor oder Schwefel gefunden hatte. Manche Proben geben auch einen beständigen Fehler, welcher sich durch einen gewissen Zuschlag zu der wirklichen Menge des vorhandenen Elements ausdrücken lässt. Ist die Grösse dieses Fehlers nur bekannt, so genügt die Probe zu einem Vergleich, ja, in manchen Fällen ist es nicht einmal nöthig, dass der Fehler bekannt sei, wenn er nur verhältnissmässig steigt und fällt mit dem Gehalte des Eisens an dem zu bestimmenden Elemente. Wenn z. B. der Eisenhüttenmann ermittelt hat, dass ein Eisen, in welchem der durch seine Probe falsch gefundene Phosphorgehalt 0,2 Proc. nicht übersteigt, von dem Verbraucher für gut befunden wird, so genügt es für ihn, zu wissen, dass in einem andern Eisen mit derselben Probe ebenfalls ein nicht höherer Phosphorgehalt gefunden wird, während in Wirklichkeit dieser Gehalt vielleicht 0,1 Proc. oder von irgend einer andern Höhe sein kann. — Ganz anders gestaltet sich indessen die Sachlage, wenn Vergleiche über den Zusammenhang der chemischen Zusammensetzung und der mechanischen und physikalischen Eigenschaften gezogen werden sollen; wenn aus der Analyse über das Verhalten verschiedener Eisensorten derselben oder gar verschiedener Eisenhütten geurtheilt werden soll; wenn aus der Analyse die Schuldfrage entschieden werden muss, in Fällen, in denen die Lieferung von Eisen den gestellten Anforderungen nicht genügt hat; wenn ein Drahtseil zerrissen, eine Brücke gebrochen, ein Radreifen oder eine Schiene gesprungen ist und durch den Unfall gar Menschenleben gefährdet oder vernichtet worden sind; dann genügen nur vollkommen zuverlässige Proben. Dann kann es nicht darauf ankommen, ob die Ermittelung lange Zeit verlangt und grosse Kosten verursacht, wenn nur Klarheit geschaffen wird; dann treten alle Regeln der

analytischen Chemie nach jeder Richtung in Kraft, und keine Mühe und Sorgfalt darf gescheut werden, die chemische Zusammensetzung so genau, als es nach dem Stande der Wissenschaft überhaupt möglich ist, zu ermitteln. — Die Entwickelung der Eisenprobirkunst, also der Kunst, durch Anwendung der zuverlässigsten, aber gleichzeitig kürzesten und mit den einfachsten Hilfsmitteln auszuführenden analytischen Methoden unter Benutzung zweckentsprechender Handgriffe einzelne oder mehrere Elemente im Eisen oder in den im Eisenhüttenwesen vorkommenden Stoffen unter genauer Kenntniss der dabei möglichen Fehlergrenzen zu bestimmen, — ist gegenwärtig so hoch, dass ihre Ergebnisse thatsächlich in vielen Fällen den vorher angegebenen Anforderungen nach beiden Seiten hin genügen, also die der ausführlichen quantitativen Analyse vollkommen ersetzen. Noch vor zwei Jahrzehnten steckte die Eisenprobirkunst in den Kinderschuhen und wurde höchstens in den Laboratorien technischer Lehranstalten gepflegt, während jetzt fast jedes grössere Eisenhüttenwerk mit einem meist vorzüglich eingerichteten Laboratorium ausgerüstet ist. Gerade den Arbeiten in den Laboratorien der grossen Eisenhüttenwerke sind die wesentlichsten Fortschritte nach den verschiedensten Richtungen hin zu verdanken, ja, man darf es unverhohlen aussprechen, dass diese Laboratorien mehr als die wissenschaftlichen Laboratorien der technischen Lehranstalten dazu beigetragen haben, die Eisenprobirkunst auszubilden. Trotz alledem sind die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen nach den Regeln der neuesten Eisenprobirkunst in anderen Fällen noch immer nicht zu derjenigen Zuverlässigkeit gereift, welche erforderlich erscheint, um Erzeuger und Verbraucher von Eisen gegenseitig zu befriedigen, um gültige Schlüsse darauf bauen zu können; vielmehr werden auch heute noch durch die Untersuchungen verschiedener Chemiker, welche alle nach bester Ueberzeugung arbeiten, oft sehr abweichende Ergebnisse in den Analysen derselben Eisenart erhalten, ja, so grosse Unterschiede, dass diese selbst für die Praxis zu bedeutend sind, geschweige denn wissenschaftlichen Anforderungen entsprechen. — Wenn man nach den Gründen hierfür fragt, so müssen vier genannt werden. Erstens ist es die Ungleichmässigkeit der zu untersuchenden Proben, welche aus einem und demselben Eisenstück entnommen waren; diese Ungleichmässigkeit hat wieder zwei verschiedene Ursachen. Ganz besonders der Untersuchung Ledebur's verdanken wir unsere Kenntniss über die Saigerung des Eisens beim Erstarren, in Folge deren die Zusammensetzung der einzelnen Theile desselben Eisenstückes sehr verschieden sein kann, obwohl das Eisen vor dem Erstarren vollständig gleichartig gemischt war. Nicht nur der Kohlenstoff findet sich in grösseren Flusseisenblöcken sehr ungleichmässig vertheilt, sowohl nach Art, wie nach Menge, sondern noch andere Elemente, wie Mangan, Silicium, namentlich aber Phosphor folgen diesem Beispiel. Je langsamer die Erstarrung, je unreiner das Eisen, um so mehr machen sich diese Saigerungserscheinungen geltend. Aber nicht dies allein ist die Ursache der Ungleich-

mässigkeit der Proben, sondern selbst wenn von derselben Stelle desselben Eisenstückes die für die Probe nothwendige Menge von Bohrspänen, Feilspänen oder Drehspänen genommen worden war, und selbst wenn auch diese vor der Analyse auf das Sorgfältigste von etwa anhängenden äusseren Bestandtheilen, wie Fett, gereinigt waren, so zeigen sich doch sehr oft noch erhebliche Unterschiede in einzelnen Theilen dieser Späne, welche zum Zweck der Controle der Analyse gebildet worden, oder welche aus einer grösseren Menge nach den üblichen Regeln nacheinander entnommen waren. Diese Unterschiede beruhen auf der Zusammensetzung des erstarrten Eisens aus verschiedenen Gefügetheilen, welche sich bald leichter, bald schwerer zerkleinern lassen, bald spröder, bald zäher sind, daher bald feinere, bald gröbere Späne liefern. Manche Gefügetheile gehen daher reichlicher in die feineren Theile der Späne über, als andere, welche zusammenhängende Stücke bilden. Man kann diesem Uebelstande nur abhelfen, indem man entweder Alles aufs Sorgfältigste bis zum feinsten Pulver zerkleinert und mischt, ehe man die Probe theilt, wie man es längst bei Eisenerzproben macht, oder indem man g a n z e, grössere Eisenstücke der Lösung unterwirft, um in der Lösung dann eine vollständig gleichartige Flüssigkeit zu erhalten. Leider gibt es für die Benutzung der letzten Methode noch viel zu wenig zweckentsprechende Proben. Ein drittes Verfahren beruht auf der Trennung der Späne in verschiedene Korngrössen und Mischen jeder Probe nach Maassgabe der Mengen derselben aus den verschiedenen Theilen. — Der z w e i t e Grund der ungleichmässigen Ergebnisse der Analysen aus ein und demselben Eisentheile liegt in der m a n g e l h a f t e n R e i n h e i t der bei der chemischen Untersuchung angewandten R e a g e n t i e n. Diesem Uebelstande ist am leichtesten abzuhelfen, und zwar durch Sorgfalt des prüfenden Chemikers v o r Benutzung der Reagentien. Durch Beachtung dieses Umstandes wird gleichzeitig auch ein sehr vortheilhafter Druck auf diejenigen Fabriken ausgeübt, welche Reagentien in grösserem Maasse herstellen und auf die sich der Chemiker verlassen will und muss. — Die d r i t t e Fehlerquelle liegt in der grösseren oder geringeren G e s c h i c k l i c h k e i t d e s C h e m i k e r s, oder in der mehr oder minder grossen G e w i s s e n h a f t i g k e i t des einzelnen Chemikers. Daran ist nichts zu ändern, und nur durch sorgfältige wiederholte Controle im Falle von hervortretenden Abweichungen, am besten durch Nachprüfungen in verantwortlichen staatlichen Versuchsanstalten, ist dieser Uebelstand festzustellen und zu beseitigen. — Die v i e r t e Fehlerquelle, welche, selbst wenn die drei ersten nicht bestehen oder beseitigt sind, genügt, um zu erheblichen Abweichungen in den Ergebnissen zu führen, liegt in der A r t d e r M e t h o d e. Zwei Gründe führen zu verschiedenen Ergebnissen bei verschiedenen Methoden: entweder wird das Element oder der Stoff, welcher bestimmt werden soll, nicht ganz aus dem Eisen in die zu untersuchende Flüssigkeit oder Gasart aufgenommen und entzieht sich daher der Bestimmung, oder aber es geht bei der Probe ein Theil dieses Elements oder Körpers verloren.

Dabei kann die Methode der Analyse sehr wohl genau nach gegebenen und bewährten Vorgängen ausgeführt werden, aber die Mengen der Reagentien, die Zeiten der Einwirkung, die benutzte Temperatur weichen ab. Um diese wichtigste Fehlerquelle fortzuschaffen, bleibt nichts anderes übrig, als die einzelnen Methoden genau gegeneinander abzuwägen und diejenige Methode, welche am besten passt, d. h. welche bei gleich grosser Genauigkeit mit den wenigsten Handgriffen, den einfachsten Apparaten, den am leichtesten rein zu erhaltenden Reagentien und in kürzester Zeit auszuführen ist, so festzustellen, dass alle Ausführungsbedingungen genau gegeben sind, also Menge des Eisens, Grösse der Späne, Temperatur der Lösung u. s. w. u. s. w. — Nun aber passt nicht jede Methode für jede Zusammensetzung des Eisens; es ist daher nothwendig, nicht eine Methode zur Untersuchung des Eisens auf ein bestimmtes Element festzulegen, sondern vielmehr für jede Abart des kohlenstoffhaltigen Eisens (Abart nach Kohlenstoffmenge, Kohlenstoffart, Behandlung beim Abkühlen, nach Menge der Nebenbestandtheile u. s. w.) die beste Probe zu ermitteln, d. h. diejenige, welche die zuverlässigsten Ergebnisse zu liefern im Stande ist. Das überschreitet aber weit die Grenzen der Zeit und Kräfte des Einzelnen. Der Versuch, durch Vereinigung geeigneter einzelner Kräfte zum Ziele zu gelangen, wurde erst gegen Ende des vorigen Jahrzehnts mit praktischem Erfolg in die Hand genommen. In Deutschland ist es besonders der „Verein deutscher Eisenhüttenleute“ gewesen, welcher sich dieser Aufgabe widmete, vor allen Dingen der kürzlich verstorbene v. Reis in Aachen, ferner Wolf in Dortmund, Glebsattel in Oberhausen, Corleis, Gerstner und Salomon in Essen und Becker in Rothe Erde bei Aachen. Mit unermüdlichem Eifer ging man in Amerika vor, wo hauptsächlich auf Anregung von Dudley in Altoona ein Ausschuss gebildet worden war, in welchem Metcalf, Rodd und Hunt aus Pittsburg, Barba, Blair aus Philadelphia, Drown aus Boston und Shimer aus Easton wirksam sind, während das Ganze von W. Langley geleitet wird. Eine grosse Zahl einzelner Chemiker ist auf demselben Wege vorangegangen. Die Schwierigkeiten indessen, zu einem vollständig zuverlässigen Ergebnisse zu kommen, die beständigen Fortschritte der analytischen Chemie und die mit diesen Fortschritten immer mehr in den Vordergrund tretende Nothwendigkeit, stets mit noch grösserer Genauigkeit vorzugehen, als dies vordem möglich war, und besonders alle Fehlerquellen zu ermitteln, haben diese Arbeiten noch nicht zu demjenigen Abschlusse gebracht, welcher erwünscht wäre; ja häufig sind vortreffliche Anfänge an Muthlosigkeit gescheitert und gute Arbeiten im Sande verlaufen. — Um einige Beispiele von der Schwierigkeit, das Ziel zu erreichen, anzuführen, so sei daran erinnert, wie die Erkenntniss der verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs im Eisen und die Ueberzeugung von deren erheblichem Einfluss auf die mechanischen und physikalischen Eigenschaften des Eisens dazu geführt haben, Trennungen auf analytischem Wege vorzunehmen, welche, sobald an die Trennung von Graphit und Temperkohle einerseits, von Carbid und

Härtungskohle andererseits gegangen wird, noch nicht mit auch nur annähernder Genauigkeit ausgeführt werden können. Die Bestimmung des Siliciums schien bereits eine vollständig erledigte Sache zu sein, als sich zeigte, dass Silicium neben Kieselsäure im Eisen bestehen kann, ohne dass letztere an Oxyde zu Schlacke gebunden ist, und nun sieht man, dass die Methoden, welche, wenn viel Kieselsäure als Schlacke vorhanden ist, zur Bestimmung beider Körper nebeneinander ausreichen, dann nicht genügen, wenn nur sehr wenig freie Kieselsäure vorhanden ist. Mit dem Mangan sieht es noch am besten aus, und nachdem durch eine sorgfältige Untersuchung der verschiedenen Proben sich hatte feststellen lassen, dass für genaue Bestimmungen die Schwefelmanganprobe allein ausreichend sei, dass im Uebrigen aber sich am meisten die Volhard'sche Dioxydprobe bewähre, haben sich neuerdings doch wiederum mancherlei Bedenken eingestellt und namentlich Bestrebungen bemerkbar gemacht, schneller als mit dieser Probe und doch mit vollkommener Sicherheit zum Ziele zu gelangen. Beim Schwefel ist man bei geringem Schwefelgehalt für eine Vorprobe durch die Wiborgh'sche Methode anscheinend überall vollständig zufrieden gestellt, und die Bromprobe gibt unter Benutzung des Finkener'schen Apparates[1]) ebenfalls für alle praktischen Fälle ausreichende Genauigkeit in angemessener Zeit. Anders ist es mit dem Phosphor; darf man im Allgemeinen auch zufrieden sein, dass die Molybdatprobe mit der Finkener'schen Modification genügende Genauigkeit und die Schleuderprobe für die Praxis ausreichende Schnelligkeit bietet, so haben doch die neuesten Untersuchungen von Thackray[2]) bewiesen, wie fern man noch vom Ziel einheitlicher Ergebnisse ist. Dazu werden in allen diesen Proben noch beständig Fortschritte gemacht, und so möchte man zweifelhaft werden, ob es sich denn überhaupt empfehlen möchte, bei so vielen Mitarbeitern, die sich in allen wissenschaftlichen Laboratorien, auf allen grösseren Eisenhüttenwerken und neuerdings in allen grösseren Eisenverbrauchsstätten finden, noch von anderer Seite etwas Besonderes zu unternehmen. Aber die vielen praktischen Fälle, in denen bald der Verkäufer des Eisens, bald der Käufer desselben sich auf die chemische Analyse gestützt hatten und bei denen dann trotz der anscheinend gleichartigen Methode der Untersuchung so grosse Abweichungen auf beiden Seiten erhalten worden waren, dass in keiner Weise oder wenigstens nur mit sehr grossen Schwierigkeiten ein Ausgleich herbeigeführt werden konnte, diese zahlreichen Fälle lassen es erforderlich erscheinen, nicht zu ruhen, sondern auch auf diesem Felde voranzugehen. Eine Probe, die für die eisenhüttenmännischen Zwecke geeignet sein soll, muss sich unter allen Umständen mit möglichst einfachen Mitteln und in kurzer Zeit ausführen lassen. Bedenkt man, dass in einem Eisenhüttenlaboratorium

---

1) Wedding, Eisenprobirkunst 1894 S. 136.

2) Transactions of the American Institute of Mining Engineers, 1895, Atlanta meeting.

täglich oft über hundert Proben erledigt werden müssen, so liegt diese Forderung auf der Hand. Es wird daher nothwendig sein, sich vollkommen Klarheit darüber zu verschaffen, welche Proben für die einzelnen Eisenarten in jedem einzelnen Falle die geeignetsten sind, erstens zur Controle des Betriebes, zweitens zur Feststellung des Ergebnisses in Streitfällen, drittens zur Anbahnung von Fortschritten in der Wissenschaft, auf Grund deren wiederum die Praxis gefördert wird. Wenn neue oder abgeänderte Proben in Lehrbüchern oder in Zeitschriften mitgetheilt werden, so sehen diese sehr oft auf den ersten Blick äusserst einfach, klar und leicht benutzbar aus; aber erst wenn man sich daran macht, dieselben wirklich anzuwenden, begegnet man zahlreichen Schwierigkeiten. Wedding erinnert z. B. daran, wie die Zuhülfenahme von Quecksilber bei der Verbrennung des Kohlenstoffes in Chromsäure zur Vermeidung der Entwickelung von Kohlenwasserstoff auf den ersten Blick sehr verlockend ist und bei genauerer Untersuchung doch oft zu ungenauen Ergebnissen führt, weil Kohlenstofftheilchen ungelöst im Rückstande eingeschlossen bleiben, aber auch daran, wie manche Proben, namentlich die der Kohlenstoffbestimmung, sich oft auf die in einem wissenschaftlichen Laboratorium selbstverständliche Benutzung von Leuchtgas zur Erhitzung gründen, und dass es doch eine sehr grosse Zahl von Hüttenlaboratorien gibt, denen Leuchtgas nicht zur Verfügung steht, und gerade neuen Hütten, welche sich elektrischen Lichtes bedienen. — Unter diesen Umständen muss es von der grössten Bedeutung sein, wenn gerade die analytischen Chemiker und ganz besonders diejenigen, die in der Praxis selbst stehen und verantwortlich sind für die Richtigkeit und Zuverlässigkeit der Ergebnisse, welche aus ihren Laboratorien hervorgehen, sich zusammenthun, um nun im Einzelnen für jede Eisenart die besten Proben so auszuarbeiten, dass darnach festgestellt werden kann, welche derselben anzuwenden ist. Dann könnte man erwarten und verlangen, dass sich für alle öffentlichen Untersuchungen der Analytiker dieser Methode bedient, und zwar so lange, bis etwa durch gemeinschaftlichen Beschluss der Conferenz, auf Grund inzwischen gemachter weiterer Erfahrungen, eine neue Probe an Stelle der alten gesetzt wird. Es wird dann bei den Proben wie bei den Gesetzen gehen. Es ist besser, ein Gesetz, wenn es auch nach manchen Richtungen veraltet ist, so lange beizubehalten, bis an seine Stelle sich ein besseres stellen lässt. Ebenso ist es besser, eine Probe, selbst wenn gewisse Einzelheiten daran sich als nicht ganz günstig herausgestellt haben, so lange zum Vergleiche beizubehalten, bis eine allgemein anerkannte bessere Probe an die Stelle gesetzt werden kann.

H. v. Jüptner bespricht dann einige Fälle von Analysendifferenzen, wobei die betreffenden Analysen (zwei derselben bezogen sich auf das gleiche Probenmaterial und das nämliche Laboratorium und ergaben rund 1,5 Proc. Differenz im Siliciumgehalte) keineswegs von Anfängern ausgeführt worden waren. Weitere Beispiele zeigten, welche Differenzen heutzutage trotz sorgfältigster und mehrfacher Ausführung erhalten

werden. Sie sind wohl ganz unvergleichlich kleiner als bei den ersterwähnten Beispielen und für manche technische Zwecke zu vernachlässigen, aber noch erheblich genug, um nicht nur bei rein wissenschaftlichen Arbeiten, sondern auch in vielen Fällen der Praxis sich störend bemerkbar zu machen. Diese Analysen sind aber die sorgfältigsten Arbeiten besonderer Ausschüsse und nicht die Durchschnittsleistungen vielbeschäftigter Hüttenlaboratorien, von welchen schon wegen ihrer Ueberhäufung mit Arbeiten, die fast alle in kürzester Zeit erledigt werden sollen, gleich sorgfältiges Arbeiten im Allgemeinen wohl nicht verlangt werden kann. Fehlerquellen, welche bei der Analyse auftreten, sind folgende: 1. Grobe Fehler des Analytikers. Hiergegen schützt nur Wahl guter Analytiker, möglichste Reduction der Laborantenarbeit und Vermeidung von Ueberbürdung. 2. Fehler der angewendeten Instrumente (Wäge- und Messfehler, Vernachlässigung der Gewichtsreduction auf den leeren Raum, der Volumreduction auf 0° Temperatur und normalen Barometerstand u. s. w.). Viele dieser Fehler können für gewöhnlich vernachlässigt werden, doch soll jeder Analytiker sich über ihre Grösse Rechenschaft geben, um sie nöthigen Falles berücksichtigen zu können. — 3. Fehler der analytischen Methoden. Diese bilden einen wichtigen Theil der vorliegenden Aufgabe. Diese Fehler können sowohl positiver als negativer Natur sein, so dass eine Methode unter gewissen Umständen, wobei sich zwei oder mehrere gleichzeitig auftretende Fehler gerade compensiren, recht befriedigende Resultate geben kann, während dieselbe in anderen Fällen manches zu wünschen übrig lassen wird. — Derartige Erscheinungen erfordern das eingehendste Studium, um mit Sicherheit entweder sämmtliche Fehler ganz vermeiden, oder eine thunlichste Compensation derselben erzielen zu können. — 4. Fehler der Operationen (unvermeidliche Analysenverluste, Zugänge durch Angegriffenwerden der benutzten Gefässe, Differenzen im Aschengehalt des Filters). — 5. Persönliche Fehler des Arbeiters sind ein sehr wichtiger Factor, dessen eingehendes Studium aber grosse Schwierigkeiten bietet. Zu diesem Zwecke müssten von verschiedenen Chemikern nach derselben Methode und unter genauen und detaillirten Aufschreibungen des Arbeitsganges eine Reihe von Parallelanalysen ausgeführt werden, und man erhielte dann „persönliche Gleichungen“, wie sie beispielsweise den Astronomen längst bekannt sind. — Diese persönlichen Fehler, die theils in der besonderen Uebung des Einen oder des Andern in bestimmten Methoden, theils in persönlicher Veranlagung (wie bei den calorimetrischen Methoden) oder in Anderem ihre Ursache haben, sind aber von besonderem Interesse, weil gerade sie eine Hauptursache sind, dass manche Chemiker diese, manche eine andere Methode bevorzugen und dass die Urtheile über eine und dieselbe Methode nicht selten recht erheblich differiren. — 6. Auch die Atomgewichtszahlen, welche den Analysenberechnungen zu Grunde gelegt werden, können die Ursache von erheblichen Analysendifferenzen sein, namentlich wenn es sich um die Bestimmung eines in

grossen Mengen vorhandenen Elementes handelt, z. B. von Mangan in Ferromangan. Dieser Umstand stellt uns vor die Wahl, entweder eine Vereinbarung zu treffen, welche Atomgewichtszahlen den Analysenberechnungen zu Grunde gelegt werden sollen, oder aber die bei den zu untersuchenden Bestimmungsmethoden in Frage kommenden Atomgewichte zu revidiren bez. neu zu bestimmen. — 7. Von sehr bedeutendem Einflusse auf die Resultate der chemischen Untersuchungen ist die Ungleichheit des Probenmateriales. Diese Ungleichheit des Probenmateriales kommt weit häufiger vor, als man gewöhnlich annimmt. Als drastisches Beispiel führt er die Untersuchungen Stabb's an, welcher an einem 2,3 m hohen Stahlingot 60 cm vom Kopf- und 75 cm vom Fussende Proben nahm und hierbei Folgendes erhielt:

	Kopfende	Fussende
Kohlenstoff	0,92 Proc.	0,37 Proc.
Mangan	0,535 „	0,498 „
Silicium	0,043 „	0,006 „
Schwefel	0,161 „	0,025 „
Phosphor	0,261 „	0,096 „

v. Jüptner empfiehlt folgende Vorschläge:

a) Durchnittsproben von Metallen wären am besten ganz auszuschliessen, da es bei solchen nicht nur öfters vorkommt, dass nicht nur schlecht übereinstimmende Resultate erhalten werden, sondern man auch nie die volle Ueberzeugung hat, einen wirklichen Durchschnitt vor sich zu haben. Es ist viel besser, eine Reihe von Einzelproben zu untersuchen und hieraus das Mittel zu berechnen, da man so nicht nur eine gute Uebereinstimmung zwischen Probe und Gegenprobe erzielt, sondern auch ein Bild von den Schwankungen in der Zusammensetzung des vorliegenden Materiales erhält.

b) Von grauem oder halbirtem Roheisen ist für die Kohlenstoffbestimmung nur so viel Material zu zerkleinern, als hierfür benöthigt wird, d. h. das ganze zerkleinerte Probematerial ist bei der Bestimmung aufzuarbeiten.

Nach den verschiedenen Zwecken nun, welchen die Analysen dienen sollen, kann man unterscheiden:

α) Methoden für die Betriebscontrole (unter Umständen auch für Handelszwecke), bei welchen relative Genauigkeit genügt, aber die Nothwendigkeit, möglichst viele solcher Bestimmungen gleichzeitig und in kürzester Zeit zu bewältigen, in erster Linie in Betracht kommt.

β) Methoden für alle anderen Zwecke, bei welchen die Richtigkeit der Resultate Hauptbedingung ist.

Es ist wichtig, von den bisherigen Elementar- oder Bausch-Analysen bei Eisen und Stahl abzugehen und nicht nur die nähere chemische Constitution der technischen Eisensorten genau kennen zu lernen, sondern auch Methoden aufzufinden, um sich über dieselben in jedem Falle leicht und sicher Aufklärung verschaffen zu können, da ja die nähere und nicht die Elementar-Zusammensetzung die physikalischen Eigenschaften des Materials in erster Linie bedingt. Hiernach lassen sich die Aufgaben des Congresses bezüglich der angeregten Fragen im weitesten Umfange, wie folgt, zusammenfassen. Es sind:

1. Die Ungleichheit der Probenmaterialien zu studiren und sowohl mit Rücksicht auf diese, als auf etwaige durch die Verkleinerungsarbeiten bewirkte Verunreinigungen, Beschlüsse über die Art des Probenehmens zu fassen.

2. Mindestens die wichtigsten Bestimmungsmethoden für alle in Eisen und Stahlmaterialien auftretenden Bestandtheile (einschliesslich Schlacke- und Gaseinschlüsse) eingehend zu prüfen und unter Berücksichtigung aller möglichen Fehlerquellen mit einander zu vergleichen. — Hierbei kann man entweder

bei dieser Vergleichung stehen bleiben oder zur Aufstellung von Normalmethoden schreiten. Jedenfalls muss aber hierbei zwischen Methoden für die Betriebscontrole (Betriebsproben) und analytischen Methoden unterschieden werden.

3. Nicht nur die Methoden der jetzt gebräuchlichen Bauschanalysen in Betracht zu ziehen, sondern auch auf jene Methoden das Augenmerk zu richten, welche es gestatten, die verschiedenen Formen und Verbindungen, in welchen die einzelnen Bestandtheile in den technischen Eisensorten auftreten können, zu unterscheiden und quantitativ zu bestimmen.

Bei dem ausserordentlichen Umfange dieser Aufgaben empfiehlt er für den ersten Anfang eine Beschränkung auf folgende Punkte:

1. Studien über die Ungleichheit der Probematerialien und Beschlussfassung über die Art des Probenehmens.

2. Prüfung der Methoden zur Bestimmung der Hauptbestandtheile, also etwa Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Schwefel, Phosphor, Kupfer.

3. Da die Grösse der Atomgewichtszahlen, welche den Analysenberechnungen zu Grunde gelegt werden, wenigstens in gewissen Fällen auf die Resultate von erheblichem Einflusse sind, entweder eine Einigung über die zu benutzenden Werthe oder Revision der bei den zu studirenden Methoden in Betracht kommenden Atomgewichte.

Zur Erzielung einer einheitlichen Beurtheilung der zu prüfenden Methoden empfiehlt er zu beachten, dass nicht nur für die Praxis, sondern auch für wissenschaftliche Zwecke sehr langwierige und umständliche Methoden keinen oder doch nur geringen Werth besitzen. Handelt es sich doch auch in diesem Falle meist nicht so sehr um einzelne Analysen, als auch um ein umfangreiches Analysenmaterial. Aber auch theoretische Betrachtungen lassen einfache Methoden empfehlenswerther erscheinen, als complicirte, denn jede Operation bringt Fehlerquellen mit sich; je mehr Operationen also durchzuführen sind und je länger sie dauern, mit desto mehr Fehlerquellen, also auch voraussichtlich mit desto grösseren Fehlern wird man zu thun haben.

Vereinigt eine Methode die guten Eigenschaften der Betriebsproben und der präcisen analytischen Methoden, so ist dies natürlich nur vortheilhaft.

Nicht zu übersehen ist, dass besondere Gewandtheit, persönliche Veranlagung oder andere Umstände den einen Analytiker diese, den anderen jene Methode bevorzugen lassen. Es ist dies ein Umstand, dessen Berücksichtigung geeignet scheint, die persönlichen Fehler auf ein Minimum zu reduciren, weshalb v. Jüptner es für zweckmässig halten würde, wenn für jedes Element mehrere, auf möglichst verschiedener Basis beruhende Methoden geprüft und sowohl ihre absolute als relative Verlässlichkeit ermittelt werden würde.

Zum Schlusse weist er noch darauf hin, dass es durchaus nicht Aufgabe der Conferenz sein kann, Normalmethoden aufzustellen, die überall, unter allen Umständen und zu allen Zeiten zur Anwendung zu kommen haben. Im Gegentheil muss es jedem Chemiker überlassen bleiben, zu arbeiten, wie er es am besten hält, und muss doch auch den Fortschritten der Wissenschaft, die gerade gegenwärtig ganz ausserordentliche sind, Rechnung getragen werden. Hingegen besteht die Aufgabe, für jede Bestimmung möglichst mehrere, verschiedene Methoden

aufzustellen und deren gegenseitiges Werthverhältniss zu ermitteln. Diese Methoden sollen als einheitliche Methoden beim Vergleiche der von jedem einzelnen Chemiker benutzten, bezw. von neu auftauchenden Methoden dienen und auf jeden Fall dann benutzt werden, wenn Analysendifferenzen zwischen verschiedenen Laboratorien aufzuklären sind. Um aber den wissenschaftlichen Fortschritten Rechnung zu tragen, hätte die internationale Commission, bezw. hätten die zu errichtenden einzelnen Subcommissionen einen permanenten Charakter zu erhalten und die im Verlaufe der Zeit neu auftauchenden Methoden von Fall zu Fall in den Kreis ihrer Untersuchungen einzubeziehen. — Schliesslich kam ein Antrag zur Einsetzung einer internationalen Specialcommission, welche in Subcommissionen zu zerfallen habe, deren jede einzelne sich mit der Prüfung der zur Bestimmung eines Körpers geeigneten Methoden, bezw. mit dem Studium der ungleichen Zusammensetzung, der Aufstellung von Regeln über das Probenehmen und die Beschaffung des Probematerials (den Leitproben) für die übrigen Subcommissionen zu beschäftigen hätte, zur Verlesung und wurde von der Versammlung angenommen.

Kohlenstoff im Eisen. E. Donath (Oesterr. Bergh. 1895, 148) erinnert an die Untersuchung von Schützenberger und Burgeois (J. 1875, 36). Er selbst hat Spiegeleisen in gröberen Stücken zuerst mit Natriumkupferchloridlösung bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, bis das anfangs ausgeschiedene Kupfer ebenfalls weggelöst war, dann mit einer mit etwas Salzsäure angesäuerten Lösung von Eisenchlorid in der Kälte und zuletzt mit sehr verdünnter Salzsäure in der Wärme anhaltend digerirt, um alles Eisen in Lösung zu bringen. Der braunschwarze Rückstand wurde dann abfiltrirt, mit heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser und zuletzt mit heissem Wasser bis zum völligen Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen, bei 110° getrocknet. Die erhaltene Masse gab bei der Elementaranalyse folgende Werthe:

C 58,13 Proc.,	H 2,52 Proc.
58,39	2,90
57,86	2,86

Sie war jedoch stets trotz sorgfältigsten, bis zum völligen Verschwinden der Silberreaction fortgesetzten Auswaschens etwas chlorhaltig, zeigte aber bei einer Verbrennung mit reinem Kalk im Glasrohr aus dem erhaltenen Chlorsilber nur 0,03 Proc. Chlor; sie gab einen weissen Veraschungsrückstand von 1,28 Proc., welcher nach der qualitativen Untersuchung fast nur aus Kieselerde bestand. Daraus folgt, dass beim Behandeln von Eisen (welches wie Spiegeleisen nur chemisch gebundenen Kohlenstoff enthalten soll) mit Kupferchlorid oder Kupferoxydsalzen überhaupt der Kohlenstoff des Eisens, welches dabei in Lösung geht, nicht als Kohlenstoff selbst, sondern als eine ausgesprochen organischen Charakter besitzende wasserstoff- und sauerstoffhaltige Kohlenstoffverbindung zurückbleibt, deren Bildung nicht gut erklärlich ist, wenn man annehmen sollte, dass der Kohlenstoff mit dem Eisen nicht in chemischer Atomverbindung enthalten ist. Diese braunschwarze Masse

wurde nun mit Salpetersäure in Nitrographitoinsäure übergeführt, welche zweifellos bei der „Eggertz-Probe“ die charakteristische Färbung der mit Salpetersäure erzielten Stahllösung verursacht. Diese Substanz, in angegebener Weise rein dargestellt, eignet sich am besten zur Darstellung von Normallösungen für die Eggertz-Probe, da sie eben dadurch eine Vergleichung mit der gleichen Substanz ermöglicht und nicht mit ganz anderen Stoffen, welche, wie gebrannter Zucker, Kaffee u. dgl., blos ähnlich gefärbte Lösungen geben, oder selbst wie die von Eggertz später vorgeschlagenen Lösungsgemische von Chloriden des Eisens, Kobalts und Kupfers. Die Lösungen des nitrographitoinsauren Ammoniaks geben mit Metallsalzlösungen licht- bis dunkelbraune fleckige Niederschläge. Das so erhaltene Barytsalz gab bei der Analyse:

25,30 Proc. C	1,25 Proc. H	
24,96	1,30	und 41,70 Proc. Baryt,

das Bleisalz enthielt 60,78 Proc. Bleioxyd. Es wurden nun 100 g eines Spiegeleisens (in grösseren Stücken) in erwärmter Schwefelsäure (1 : 5) unter ganz gelindem Erwärmen langsam aufgelöst, wobei die Ausscheidung fettiger dunkelgefärbter Schüppchen zu beobachten war. Nach beendigter Lösung und völligem Aufhören der Gasentwickelung wurde der dunkelgefärbte Rückstand abfiltrirt, bis zum Verschwinden der sauren und der Schwefelsäurereaction sorgfältig ausgewaschen und bei 100° getrocknet, wobei er einen auffallenden fettig-erdöligen Geruch entwickelte. Nun mit Aether im Extractionsapparat ausgezogen, entstand eine tiefgelb gefärbte Lösung, welche nach dem Verdunsten des Aethers einen fettigen Rückstand ergab, dessen Menge jedoch zu gering war, um eine nähere Untersuchung seiner Zusammensetzung vorzunehmen. Zweifellos ist es aber, dass beim Auflösen des Eisens in verdünnten Säuren nicht aller „chemisch“ gebundene Kohlenstoff in flüchtige Producte, gasige Kohlenwasserstoffe übergeht, sondern dass hierbei zunächst auch entweder paraffinartige oder aber Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffverbindungen überhaupt von hohem Moleculargewichte oder fettähnlich zusammengesetzte Körper entstehen. Die schwefelsaure Lösung wurde nun mit einem Ueberschuss von Aetzbaryt längere Zeit digerirt, um sowohl die Schwefelsäure, als auch das Eisen zur Abscheidung zu bringen, im Filtrat der Barytüberschuss durch Einleiten von Kohlensäure entfernt und während des Eindampfens noch Kohlensäure ununterbrochen eingeleitet, um jede Spur von Baryt auszuscheiden. Die abfiltrirte, neutral reagirende Lösung wurde im Wasserbad völlig eingedampft und der Rückstand getrocknet; er betrug 0,8946 g. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verkohlte er sofort und die Kohle war ziemlich schwer verbrennbar; der Veraschungsrückstand bestand aus kohlensaurem Baryt. — Daraus folgt, dass ein Theil des „chemisch“ gebundenen Kohlenstoffes beim Auflösen in Säuren thatsächlich auch in die Form einer organischen, wasserlöslichen und deshalb in der Lösung verbleibenden Substanz übergegangen ist, ja den Charakter einer Säure besitzt oder einer ähnlich sich verhaltenden organischen Verbindung und mit Baryt wasserlösliche Salze

bildet. — Darnach lässt sich annehmen, dass wir es in dem weissen Roheisen nicht mit Legirungen von Kohlenstoff und Eisen nach unbestimmten Verhältnissen allein, auch nicht blos mit isomorphen Mischungen derselben zu thun haben, sondern dass in demselben thatsächlich bestimmte chemische Verbindungen der genannten Elemente, also ausgesprochene Carbide, enthalten sind. Es wäre sonst nicht erklärlich, warum beim Auflösen des weissen Eisens in verdünnten Säuren ein Theil des Kohlenstoffes in organische Verbindungen übergeht. Es erscheint zugleich sehr wahrscheinlich, dass wir es nicht mit einem einzigen Carbid, sondern mit mehreren solchen zu thun haben, sowie noch sicherer, dass die Zusammensetzung derselben nicht einem sehr einfachen Atomverhältniss wie Fe_3C, Fe_4C, sondern einem Mehrfachen desselben entspricht, weil auch die entstehenden organischen Verbindungen, welche man auf verschiedene Weise aus dem technischen Eisen erhalten kann, ein hohes Moleculargewicht und ein Mehrfaches des Kohlenstoffes zeigen. Wir haben es vielleicht in den Eisencarbiden mit in gewissem Sinne den cyklischen, also ringförmig geschlossenen Kohlenstoffverbindungen der organischen Chemie ähnlichen Verbindungen zu thun, welche sich von den bisher bekannten Verbindungen zumeist an die sogen. pyrogenen Kohlenwasserstoffe, die also auch bei höheren Temperaturen entstehen und demnach sehr beständig sind, anschliessen, in welchem im vorliegenden Falle die Wasserstoffatome durch die selbst untereinander verketteten Atome des Eisens ersetzt sind. — Aus den Untersuchungen von Luzi und Moissan lässt sich schliessen, dass, wenn amorpher Kohlenstoff (Russ) in geschmolzenen Silicaten und in geschmolzenem Eisen bei 1100 bis 1200° schliesslich in die Graphitform oder eine andere Form überhaupt übergeht, in dem anhaltend weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt gewesenen Eisen aller Kohlenstoff, der nicht als Carbid vorhanden ist, nicht mehr die ursprüngliche Constitution seines Molecüls besitzt, sondern in eine Form übergegangen ist, welche zwischen der des Graphits und des amorphen Kohlenstoffes liegt, also sich dem Graphitit nähert oder selbst eine Graphititart ist. Da es aber mehrere Formen des Graphitits gibt, welche sich alle vom Graphit selbst noch wesentlich unterscheiden, so ist die Möglichkeit vorhanden, dass im technischen Eisen je nach den Umständen seiner Bildung neben ausgesprochenem Graphit noch Graphitit in einer oder auch mehreren Formen enthalten ist und dass wir demnach auch bei demjenigen Kohlenstoff, den wir als den nicht gebundenen ansprechen, eine grössere Verschiedenheit erwarten können.

Zur Siliciumbestimmung im Eisen äschert Liebrich (Stahleisen 1895, 1058) nach Unlöslichmachung der Kieselsäure, Lösung und Filtration das Filter mit dem Silicium und Graphit, ohne vorher auszuwaschen, im Platintiegel ein und fügt, sobald die Masse zusammenfällt, ein Stückchen pyroschwefelsaures Kali von etwa 3 g, wenn 1 g Eisen verwandt wurde, hinzu. Man erhitzt zuerst gelinde bei schief gelegtem Deckel und, wenn die Dämpfe nachlassen, kurze Zeit auf dem Gebläse. Der Graphit verbrennt vollständig. Nach dem Erkalten wird die Schmelze

in ungefähr 150 cc Wasser unter Zufügung von wenig Salzsäure warm gelöst. Die Kieselsäure bleibt rein weiss zurück. Eisen und etwa vorhandenes Titan gehen in Lösung.

Zur Phosphorbestimmung mit der Schleudermaschine wurden nach H. v. Jüptner (Oesterr. Bergh. 1895, 203) von den gewöhnlich vorkommenden Eisen- und Stahlproben 2 g (von solchen mit weniger Phosphor mehr, von Proben mit geringen Phosphorgehalten weniger) eingewogen, in 30 cc HNO_3 (von 1,2 spec. Gew.) gelöst, mit Kaliumpermanganat vollständig oxydirt, das ausgeschiedene MnO_2 durch Zusatz einiger Körnchen Oxalsäure in Lösung gebracht, 0,75 g Ammoniumnitrat zugesetzt, im Wasserbade auf 60° erwärmt und 50 cc Molybdänlösung hinzugefügt, gut gemischt und bei oben erwähnter Temperatur bis zum völligen Absitzen stehen gelassen. (Die nach Fresenius bereitete Molybdänlösung wird im Liter mit 20 g Weinsäure versetzt und im Wasserbade auf 70° erwärmt, um bei dieser Temperatur etwa sich ausscheidende Molybdänsäure zu entfernen.) Nach vollkommenem Absetzen des Phosphormolybdatniederschlages wird die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen und der Niederschlag in das Schleuderglas gebracht, in dem man den Rest desselben mit wenig ammoniumnitrathaltigem Wasser nachwäscht. Man setzt nun das Schleuderglas in die Centrifuge, schleudert bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 1000 Umdrehungen die Minute 4 Minuten lang und liest ab. Sollte die Oberfläche des Niederschlages nach dem Schleudern nicht horizontal stehen, so liest man die Lage des höchsten und des tiefsten Punktes derselben ab und nimmt das Mittel, ein Verfahren, das durchaus nicht ungenauer ist, als das von Anderen empfohlene Aufstochern der Niederschlagsoberfläche mit einem Platindraht und Horizontalstellen derselben durch Anklopfen der Schleudergefässe am Arbeitstische. Will man sehr genau verfahren, so nimmt man nicht das arithmetische Mittel beider Ablesungen, sondern schätzt die mittlere Oberflächenlage unter Berücksichtigung ihrer Krümmung etwas niederer, als dem Mittel entspräche. Eine Schleuderzeit von 2 Minuten wurde nicht in allen Fällen genügend gefunden, während in 4 Min. die Verdichtung wohl immer schon eine genügende ist:

Berechnung des Phosphorgehaltes für 1 g Einwage:

Vol.	Proc. Phosphor	Vol.	Proc. Phosphor
2	0,0160	17	0,0930
3	0,0234	18	0,0972
4	0,0312	19	0,1014
5	0,0355	20	0,1040
6	0,0396	21	0,1077
7	0,0444	22	0,1115
8	0,0534	23	0,1156
9	0,0586	24	0,1196
10	0,0645	25	0,1250
11	0,0688	26	0,1302
12	0,0726	27	0,1367
13	0,0762	28	0,1408
14	0,0796	29	0,1454
15	0,0839	30	0,1490
16	0,0885	31	0,1532

Bestimmung von Phosphor im Eisen. Nach J. Pattinson (J. Chemical 1895, 443) ist die Titansäure dabei zu berücksichtigen.

Volumetrische Bestimmung des Phosphors in Stahl und Gusseisen. Nach W. A. Noyes und J. S. Royse (J. Amer. 17, 129) liefert folgende, im Wesentlichen bereits von Dudley und Pease (J. Amer. 16, 230) angegebene volumetrische Bestimmung des Phosphors in Stahl und Gusseisen völlig sichere Werthe. Die bei dem Verfahren in Anwendung kommenden Reagentien sind folgende:

Salpetersäure von 1,18 spec. Gew.

Kaliumpermanganatlösung: 12,5 g werden in 1 *l* Wasser gelöst.

Eisensulfat, krystallisirt, nicht verwittert.

Ammoniaklösung von 0,96 spec. Gew.

Molybdänlösung: 100 g Molybdänsäureanhydrid werden in 400 cc Ammoniak (0,96) gelöst, die Lösung filtrirt und langsam in 1 *l* Salpetersäure (1,20) eingetragen. Zu der auf 45° erwärmten Lösung wird 1 cc einer 10proc. Lösung von Natriumphosphat gegeben und die zweckmässig im Dunkeln aufbewahrte Lösung unmittelbar vor dem Gebrauche filtrirt.

Ammoniumsulfat: Zu 500 cc Wasser füge man 27,5 cc Ammoniak (0,96), 24 cc einer concentrirten Ammoniumsulfatlösung und Wasser bis zu 1 *l* Flüssigkeit.

Kaliumpermanganatlösung: 4 g Kaliumpermanganat werden in 2 *l* Wasser gelöst und 1 Stunde lang bis fast zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird dann durch ein Asbestfilter gesaugt, indem man dafür Sorge trägt, dass sie nicht mit Gummi oder anderen organischen Substanzen in Berührung kommen kann. Eine so bereitete Lösung soll völlig lichtbeständig sein. Der Gehalt an Permanganat wird bestimmt durch eine schwefelsaure Lösung von Ammoniumoxalat und durch Eisenammoniumsulfat, welches aus einer schwach sauren Lösung auskrystallisirt ist. Die Quotienten $\frac{112}{142}$ bez. $\frac{1}{7}$ ergeben das Eisenäquivalent. Indem man dieses mit $\frac{31}{36.36} = 0{,}01538$ multiplicirt, erhält man das Phosphoräquivalent.

Jones Reductor. Eine Glasröhre von 45 cm Länge und 2 cm innerem Durchmesser wird an dem einen Ende ausgezogen, um durch den Kork einer Saugflasche geführt zu werden. An der Verengerung befindet sich ein auf einer durchbrochenen Porzellanplatte ruhendes Asbestfilter, die Röhre ist fast vollständig mit Zinkstaub angefüllt. Vor jedesmaligem Gebrauche gebe man verdünnte Schwefelsäure durch das Filter, wobei man darauf zu achten hat, dass keine Luft durch dasselbe streicht, da sonst Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Die abfiltrirte Schwefelsäure versetze man bis zur eintretenden Färbung mit Kaliumpermanganatlösung, wozu in der Regel 0,2 cc erforderlich sind. Diesen Betrag ziehe man von der bei einer Analyse gebrauchten Anzahl von Cubikcentimetern Permanganatlösung ab. Zur Analyse löse man 2 g Stahl in 50 cc Salpetersäure (1,18), koche dann eine Minute, füge 10 cc der $1\frac{1}{4}$proc. Permanganatlösung hinzu und koche bis zum Verschwinden der violetten Farbe. Dann wird vorsichtig Eisensulfat, bis die Lösung sich klärt, zugegeben, die auf 50° abgekühlte Flüssigkeit mit 8 cc Ammoniak (0,90) versetzt und bis zur Lösung des Niederschlages geschüttelt. Zur 60° warmen Lösung werden 60 cc der 27° warmen Molybdänlösung gegeben, 5 Minuten lang geschüttelt und, nachdem der Niederschlag sich gesetzt hat, filtrirt und mit Ammoniumsulfatlösung gründlich gewaschen. Der Niederschlag wird bei geringem Phosphorgehalte mit einer Lösung von 12 cc Ammoniak (0,96) in 13 cc Wasser gelöst übergossen, mit 100 cc Wasser und dann mit 90 cc verdünnter Schwefelsäure (1:8) gewaschen. Die so erhaltene Lösung lasse man dann durch den Reductor gehen und spüle mit 200 cc Wasser

nach; man vermeide wieder den Zutritt von Luft. Das Molybdänsesquioxyd wird hierbei zu dem Trioxyd reducirt und durch die nun folgende Titration mit Kaliumpermanganatlösung wieder zur Molybdänsäure oxydirt.

Zur Bestimmung von Arsen in Eisen und Stahl löst A. Mignot (Rev. anal. 3, 101) 10 g der Probe in Salpetersäure, dampft ein, glüht schwach, behandelt mit concentrirter Salzsäure und destillirt nach Zusatz von 50 cc Eisenchlorürlösung das Arsenchlorür über.

Arsenbestimmung in Stahl und Eisen. Nach J. E. Stead (J. Chemical 1895, 444) bringt man 1 bis 50 g Eisenbohrspäne in eine Flasche und eine hinreichende Menge von gleichen Theilen conc. Salzsäure hinzu, verschliesst die Flasche mit einem Kautschukkork mit Sicherheitsrohr und leitet das entwickelte Gas in ein Winkler'sches Gasabsorptionsrohr, welches mit Brom gesättigtes Wasser oder Silbersulfat enthält. Man erhitzt die Flasche, bis der Stahl gelöst ist, und treibt dann noch alle Gase in Kochhitze aus. Man säuert mit etwas Salzsäure an, kocht den Ueberschuss von Brom weg, giesst die klare Lösung in die Flasche mit der Stahllösung, tröpfelt etwa 0,5 g Zinksulfid in die Eisenlösung, schwenkt tüchtig um, bis das Arsen in unlösliche Verbindungen übergegangen ist, theils als Sulfid, theils als schwarzer Niederschlag von freiem Arsen und Eisenarsenid. Der unlösliche Niederschlag wird rasch durch ein glattes Filter filtrirt, dasselbe auf einer Porzellanplatte ausgebreitet und der Filterinhalt mit einem feinen Strahl von heissem Wasser in ein kleines Becherglas gespritzt. Der Niederschlag wird jetzt in Bromwasser gelöst unter Zufügung von 2 bis 3 Tropfen Salzsäure, die Lösung zum Austreiben des Broms in schwaches Sieden gebracht, in eine Retorte gegossen und mit Eisenchlorür und Salzsäure destillirt. Man setzt die Destillation fort, bis die Flüssigkeit auf 10 cc herabgegangen ist, fügt dann nochmals 20 cc, mit 5 cc Wasser gemischt, hinzu und destillirt über und wiederholt dieses zum dritten Mal, um alles Arsen als Chlorür ins Destillat überzuführen, welches einen starken Ueberschuss von Salzsäure enthält. Man fügt einen Tropfen Lackmustinctur hinzu, dann starkes Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, macht wieder mit Salzsäure schwach sauer und fügt Natriumbicarbonat bis fast zur Neutralisation hinzu. Zu der abgekühlten Lösung setzt man klare Stärkelösung, dann Jodlösung aus einer Bürette, bis bleibende tiefblaue Färbung eintritt ($2NaAsO_2 + 2J_2 + H_2O + 3Na_2CO_3 = 2Na_2HAsO_4 + 4NaJ + 3CO_2$). — Zur Untersuchung von Roheisen löst man mit Salpetersäure und dampft zur Trockne, destillirt die Eisenchlorürlösung und scheidet das Arsen als Sulfid ab. Bei Eisenerzen ist erforderlich, dieselben in der Retorte auf einmal mit Salzsäure und Eisenchlorür zu behandeln, bei Anwesenheit von viel Mangansuperoxyd die Lösung in einem besonderen Gefässe zur Austreibung des Chlors vorzunehmen und dann die Lösung in die Retorte zu bringen.

Eisenanalysen von der Ausstellung in Lübeck. Das Fagersta-Werk in Norberg, Schweden, stellte Erz nebst folgenden Analysen aus:

	Eisenoxyd	Eisenoxyd-oxydul	Eisenoxydul	Manganoxydul	Magnesia	Kalk	Thonerde	Kieselsäure	Phosphorsäure	Schwefel	Kupfer	Verlust beim Schmelzen
Storgrufvan .	—	49,85	7,33	5,47	6,67	7,20	1,56	2,50	0,004	0,034	0,01	18,40
Granrotsgrufvan	—	52,20	5,40	5,94	6,20	6,60	1,44	3,90	0,007	0,026	0,005	17,70
Stortegsgrufvan	35,14	29,83	—	0,52	0,65	2,20	0,80	30,10	0,011	0,010	Spur	—

Das mit Holzkohlen aus diesen Erzen erblasene Holzkohlenroheisen:

	C gebunden	Graphit	Si	Mn	P	S
Marke III: weiss . . .	3,70	—	0,30	0,65	0,019	0,011
" " halbweiss . .	2,84	0,82	0,71	1,12	0,019	0,011
" " ganz grau . .	0,38	3,61	1,47	1,78	0,019	0,009
" " halbgrau . .	0,58	3,20	1,20	1,50	0,019	0,011
Marke I: halbweiss . .	3,40	0,80	0,724	4,66	0,020	Spur

Das Forsbacka-Werk erzeugt ausschliesslich Holzkohlen-Bessemerstahl; dabei lagen folgende Versuchsergebnisse von Zerreissproben vor:

	Der Probestangen: Marke	Der Probestangen: Aufgestemp. Kohlenstoffgehalt Proc.	Der Probestangen: Analysirter Kohlenstoffgehalt Proc.	Der Probestangen: Durchmesser mm	Der Probestangen: Querschnitt qmm	Elasticitätsgrenze k/qmm	Elasticitätsmodul k/qmm	Bruchfestigkeit k/qmm	Dehnung beim Zerreissen in Proc. der Länge bei 200 mm Länge	Zusammenziehung am Bruch Proc.
Holzkohlen-Flussstahl	1	0,15	0,17	15,7	193,593	36,16	23 130	54,24	25,0	61,04
Stempel FJAB	2	—	0,15	15,8	196,067	35,70	22 534	52,28	19,0	63,08
dgl.	3	—	0,15	15,8	196,067	35,70	22 770	53,58	20,0	64,61
dgl.	4	—	0,17	15,8	196,067	25,50	22 670	51,00	18,0	59,94
Mittel						33,26	22 776	52,77	21,0	62,17
dgl.	5	0,35	0,36	15,8	196,067	20,40	25 250	48,45	24,9	55,00
dgl.	6	—	0,34	15,7	193,593	20,66	24 060	47,95	23,0	52,68
dgl.	7	—	0,35	15,7	193,593	23,24	23 750	50,36	27,0	53,55
dgl.	8	—	0,36	15,8	196,067	22,95	23 120	48,45	24,0	54,14
Mittel						21,81	24 045	48,80	24,7	53,84
dgl.	9	0,6	0,67	15,8	196,067	30,60	22 999	84,15	5,0	6,23
dgl.	10	—	0,60	15,8	196,067	35,70	22 770	82,88	6,5	7,45
dgl.	11	—	0,67	15,8	196,067	33,14	23 830	82,88	6,7	7,45
dgl.	12	—	0,56	15,8	196,067	33,14	22 970	84,15	5,7	7,45
Mittel						33,14	23 142	83,51	6,0	7,14

S c h m e l z c o n t r o l p r o b e n zu den Analysen der Eisenerze empfiehlt F. B ü t t g e n b a c h (Oesterr. Bergh. 1895, 485 u. 597). Von dem wie auch zu einer Analyse zubereiteten trockenen Erzpulver werden 1 oder 2 g abgewogen. Dieses Pulver wird mit Salzsäure behandelt und der unlösliche Rückstand bestimmt. Eine gleiche Probe wird in einem Platinschälchen geglüht und der dabei entstehende Verlust bestimmt. Dann wird eine Probe von 10 g Erzpulver abgewogen und mit so viel Kalksteinpulver vermischt, als man gedenkt an Kalksteinzuschlag zur Möllerung zu bringen, um die erwünschte Schlacke zu erzielen. Will man dabei genau zu Werke gehen, so setze man dem Gemenge noch so viel ausgebrannte Koksasche zu, als in der Beschickung durch die entsprechende Menge dieses Materials das Schlackenbett sich erhöhen muss. Das innig gemischte Pulver bringe man in einen mit Holzkohle gefütterten Tiegel. Das Futter wird erzielt durch festes Einstampfen des Tiegels mit feinem Holzkohlenstaub, den man vorher mit etwas gummihaltigem Wasser anfeuchtet. In die fest eingestampfte Holzkohlenfüllung bohre man eine cylindrische, unten kugelförmig abgerundete Höhlung ein, die mit einem zweckentsprechend geformten Glasstabe fest auspolirt wird. Dieser Hohlraum ist so zu bemessen, dass er nach Füllung mit der Schmelzprobe die Mitte des Tiegels einnimmt, so dass das darin eingetragene Pulver, welches von oben fest mit Holzkohle verstampft wird, rundum von einer Schicht festgestampfter Holzkohle eingeschlossen ist. Das zu schmelzende Pulver wird vor der Bedeckung fest eingedrückt. Der Tiegel wird mit dem Holzkohlenpulver bis oben hinan festgestampft und dann mit einem Deckel desselben Stoffes, woraus der Tiegel besteht, gedeckt; dieser Deckel wird an den Fugen mit plastischem feuerfesten Thon gut verkittet. Der Tiegel muss vom besten feuerfesten Material hergestellt sein. So zubereitet, wird er auf 1 bis $1^1/_2$ Stunden der Glut eines kleinen Koksglühofens (dessen Höhe 1 m beträgt) ausgesetzt. Auch kann dazu ein Gasglühofen dienen, doch muss Weissglühhitze (Schweissglut) erzielt werden. Nach der Glühung wird der Tiegel ausgehoben; nach dem völligen Erkalten schüttet man den Inhalt auf einen Bogen Papier aus. Meistens findet sich dabei der Eisenkönig im Zusammenhange mit der Schlacke vor. Doch sucht man mit dem Magnete aus der Holzkohle, die dann ganz staubig zerfällt, die einzelnen Eisenkügelchen heraus, welche sich isolirt haben können. Nach Reinigung des Eisenkönigs und der erzielten Schlacke von etwa anhangendem Kohlenstaub wird das Ganze gewogen. Darnach trennt man die in den meisten Fällen nur in einem Stücke bestehende Schlacke vom Eisenkönig ab und wiegt das Eisen für sich.

Man nehme an, dass der Glühverlust eines durch Schmelzprobe zu probirenden Erzes festgestellt ist auf 20 Proc.; dass der unlösliche Rückstand 15 Proc. betrage; dass man, dementsprechend, 20 Proc. Kalkstein zuschlägt, welcher 50 Proc. CaO enthält.

Man bringt dann zur Schmelzung in Centigramm:

An Erz 10 g	1000
An Kalkstein 2 g	200
Füllt also den Tiegel mit dem Schmelzsatze .	1200

Davon müssen bei der Schmelzoperation entweichen:

a) Die schon vorher festgestellten Glühverluste, also H_2O, CO_2 Organisches u. s. w. 20 Proc. 200

b) Die CO_2 des Kalksteinzuschlages von 20 Proc. 100

Man bestimmt nach der Schmelzung das Gewicht des reducirten Eisens, berechnet darauf den zu seiner Oxydation erforderlichen Sauerstoff; dieser ist bei der Schmelzung

c) entwichen und den Verlustzahlen beizufügen.

Die so erhaltene Gesammtzahl der flüchtigen Substanzen von der Füllung (also von den 1200 hk in diesem Falle) abgezogen, müssen das Gewicht ergeben, welches sich nach der Schmelzprobe (also Schlacke und Eisen zusammen) vorfindet.

Nach ferneren Mittheilungen ist dieses Verfahren besonders zur Beurtheilung hochmanganhaltiger Erze wichtig. Dazu werden 10 oder 20 g der Erzprobe mit dem entsprechenden Kalkzuschlag im gefütterten Tiegel geschmolzen. Man erzielt in dieser Weise Roheisen, welches von 5 bis 35 Proc. und selbst noch mehr Mn enthält, und findet dann das Gewicht des erhaltenen Eisenkönigs, um ebensoviel gegen das durch Maassanalyse vorher bestimmte Eisengewicht zu schwer. Durch die Analyse des Eisenkönigs kann man sich Gewissheit verschaffen; hat man diese bei einem Versuch gewonnen, so wird das Mehrgewicht des Eisenkönigs genügen, um über die Aufnahme des Mangans ein genügend sicheres Resultat zu haben. Sucht man den Gehalt an Mn und Fe im Möller, so kann man berechnen, wieviel Mn im Eisen und wieviel in der Schlacke enthalten ist. Die genaue Kenntniss des Gehaltes dieser beiden Metalle in den Erzen genügt aber nicht, um bestimmen zu können, wieviel Mn ins Eisen übergehen wird. Dagegen kann nach der Menge des Uebergewichtes im gefundenen Eisenkönig sicher geschlossen werden, wieviel Mn sich mit dem Roheisen im Hochofenbetriebe verbinden wird, wenn der Kalksteinzuschlag der in der Tiegelprobe beigefügten Menge entspricht und der Betrieb normal geführt ist.

Zur Bestimmung von Eisen in Eisenerzen lösen Mixer und Dubois (Eng. Min. Apr. 1894) die Probe in Salzsäure und Zinnchlorür, entfernen den Ueberschuss des letzteren mit Quecksilberchlorid und titriren mit Permanganatlösung.

Ungleichmässige Zusammensetzung des Roheisens. Hogg (Eng. Min. Mai 1895) untersuchte ein Roheisen von eigenthümlich feinkörnigem Gefüge. Die Schwefelbestimmungen, von verschiedenen Stellen des Stückes gemacht, gaben folgende Zahlen: 0,17; 0,088; 0,118; 0,015; 0,044; 0,096; 0,017; 0,028; 0,05; 0,13; 0,019; 0,086; 0,10; 0,10; 0,22. Von einer Bruchfläche an verschiedenen Theilen des Stückes wurden vollständige Analysen gemacht: Mangan 1,73; 2,02; 1,80; 1,76. Gebundener Kohlenstoff 0,77; 0,77. Graphit 3,39; 3,17. Silicium 1,63; 1,63; 1,63; 1,63. Schwefel 0,17; 0,088; 0,118; 0,015. Phosphor 0,04; 0,04; 0,036; 0,035. Der niedrigste Schwefelgehalt betrug 0,015 Proc., der höchste 0,17 Proc. Darnach scheinen beim Schwefel die meisten Unterschiede vorzukommen. Ein

sorgfältiges Besehen des Bruches des beschriebenen Stückes zeigte keine Stelle, die aus besonders reinem Eisen bestände (Bergh. Zg. 1895, 343). Das zweite Stück Roheisen zeigt die ungewöhnliche Erscheinung, dass ein Theil des Bruches oder Schnittes aus einer beträchtlich dicken Lage von weissem Eisen besteht, das von allen Seiten von grauem Eisen umgeben ist. Es kommt bei Eisen, das leicht erkaltet, oft vor, dass die äussere Seite aus weissem Eisen besteht; hier aber ist das Umgekehrte der Fall, indem die äussere Seite graues Eisen bildet. Die Analysen dieses weissen und des umgebenden grauen Eisens gaben folgende Zahlen:

	Eisen berechnet	Mangan	Kohlenstoff gebunden	Kohlenstoff graphitisch	Silicium	Schwefel	Phosphor	Kupfer	Summe
Weiss	93,267	1,63	3,88	0,45	0,65	0,020	0,039	0,064	100,00
Grau	92,768	1,60	0,98	3,68	0,85	0,024	0,034	0,064	100,00

Der graue Theil zeigt den höchsten Gesammtkohlenstoffgehalt, der in Roheisen angetroffen wurde; Schwefel und Phosphor sind in beiden Theilen gleich, und es ist nur ein geringer Unterschied im Verhältniss des Siliciums und des Kohlenstoffes vorhanden; natürlich findet sich der grösste Unterschied im Verhältniss des gebundenen Kohlenstoffes und des Graphits. Vielleicht ist das Eisen geneigt, leicht zu erstarren, und der erste Theil mag langsam in die Form fliessen, um zu erstarren, dann kommt ein Schuss heissen Eisens, welches das erstere umgibt und sich so langsam abkühlt, dass der grösste Theil des Kohlenstoffes sich als Graphit ausscheidet. Wo das weisse Eisen sich in der Mitte findet, mag dieser Zustand von einer Cementation herkommen, wie bei einem umgeschmolzenen Stück schwedischen grauen Eisens, das in der Mitte weisses Eisen enthielt, das kaum auf andere Weise entstanden sein konnte. — Bei der Bestimmung des Siliciums zeigte sich ein grosser Unterschied in der Menge von Kieselsäure beim Auflösen in verdünnter Salzsäure. In Salzsäure unlösliches Silicium im grauen Eisen 0,16, im weissen Eisen 0,34; in Salzsäure lösliches Silicium im grauen Eisen 0,69, im weissen 0,31; Gesammtgehalt an Silicium im grauen Eisen 0,85, im weissen 0,65. Nachdem so der verschiedene Zustand des Siliciums nachgewiesen war, bestimmte man auch in derselben Weise das Verhältniss des löslichen und unlöslichen Siliciums in dem Theil des ersten Probestückes des anormalen Roheisens, das den höchsten und niedrigsten Schwefelgehalt hatte. In einer Probe, die 0,13 Schwefel enthielt, waren 0,90 unlösliches und 0,86 lösliches Silicium, und in einer andern Probe mit 0,19 Schwefel 0,91 unlösliches und 0,86 lösliches Silicium. Man hat oft angenommen, dass Silicium in verschiedenen Zuständen in seinen Verbindungen mit Eisen vorkommt.

Eisenuntersuchung. Nach H. Wedding (Stahleisen 1895, 506) hatte eine Probe Wootzstahl folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	0,33 Proc.
Silicium	0,08 „
Phosphor	0,01 „
Schwefel	0,01 „
Mangan	0,05 „
Kupfer	0,01 „
Chrom	0,07 „

Der Siliciumgehalt ist zum Theil der nicht ganz entfernten Schlacke zuzuschreiben und daher im metallischen Eisen etwas geringer anzunehmen. Der Kohlenstoff, etwa gleich dem unserer Eisenbahnschienen von 55 k/qmm Festigkeit, ist zu gering, um einem Schwertklingenstahl zu entsprechen, muss daher erst durch Cementation bei der Weiterverarbeitung erhöht werden, was auch den Mittheilungen über die Ausführung dieser Arbeiten ganz entspricht. Durch diese Cementation, welche sich in den weicheren Eisentheilen am schnellsten fortpflanzt, wird die Damascirung noch erhöht.

Eine Welle aus Flusseisen war in Folge eines grossen Blasenraumes gebrochen. Unter die Bezeichnung Gussstahl wird leider, trotzdem man darunter nur im Tiegel umgeschmolzenes kohlenstoffreiches, d. h. härtbares Eisen verstehen sollte, häufig von den Fabrikanten auch solches Flusseisen einbegriffen, welches im Martinofen, ja selbst in der Bessemerbirne, in der sauren wie in der basischen Birne, erzeugt war und welches nicht härtbar ist. Der Bruch der Welle zeigte unzweifelhaft das Gefüge von Flusseisen. Von Schweisseisen konnte keine Rede sein. Die Beobachtung von Schliffen unter dem Mikroskop gab den weiteren Beweis dafür, denn es fehlten alle Schlackeneinmengungen. Die Frage, ob Flussstahl oder Flussschmiedeisen vorläge, liess sich leicht durch eine Härteprobe zu Gunsten des Flussschmiedeisens beantworten. Eine Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	= 0,28 Proc.
Silicium	= 0,16 „
Phosphor	= 0,04 „
Schwefel	= 0,06 „
Mangan	= 0,80 „
Kupfer	= 0,12 „
Nickel und Kobalt . .	= 0,06 „

Der Kohlenstoffgehalt entspricht der Härteprobe; auch der Analyse nach liegt also Flussschmiedeisen vor. Der Gehalt an Phosphor, Schwefel und Kupfer bleibt unter den zulässigen Grenzen; der Nickel- und Kobaltgehalt ist ohne Einfluss auf die Eigenschaften dieses Eisens. Hoch ist dagegen der Siliciumgehalt; ja, zu hoch wäre er für ein brauchbares Flusseisen, wenn ihm nicht der ebenfalls hohe Mangangehalt das Gleichgewicht hielte. Immerhin bleibt der hohe Siliciumgehalt unerwünscht. Es kommen zwar Werkzeugsmaterialsorten von vorzüglichen Eigenschaften mit 0,09 Proc. Silicium und nur 0,12 Proc. Mangan vor, aber diese gehören auch dem härtbaren Eisen, d. h. dem Stahl, an und haben etwa 1 Proc. Kohlenstoff. Geschützstahl dürfte nicht über

0,11 Proc. Silicium bei $^1/_2$ Proc. Kohlenstoff einschliessen. Tiegelgussstahl für Maschinentheile enthält wohl selbst 0,25 Proc. Silicium bei 0,60 Proc. Mangan, dann aber 0,7 bis 0,8 Proc. Kohlenstoff. Immerhin darf die Zusammensetzung des vorliegenden Flusseisens nicht als schlecht bezeichnet werden, namentlich, da die Excenterwalzen mehr auf Druck, als auf Zugfestigkeit in Anspruch genommen wurden. Keinesfalls darf die Zusammensetzung des Flusseisens als Ursache der Blasenbildung und des Bruches angesehen werden. Nach der Analyse kann das Material aus dem Tiegel, dem sauren Martinofen und der sauren Birne entstammen, aber auch aus dem basischen Martinofen, wenn nachträglich Silicospiegel (Ferromangansilicium) zugesetzt war. — Tiegelflusseisen zeigt stets ein sehr feinkörniges Kleingefüge, der Ferrit ist stark verästelt. Bessemer- oder Thomasflusseisen zeigen stets grobkörnige Kleingefüge mit, je nach dem Kohlenstoffgehalt, breiteren oder schmäleren Ferritadern; die letzteren verlaufen glatt ohne erhebliche Verästelungen. Martinflusseisen pflegt in der Mitte zu liegen. Hiernach ist es wahrscheinlich, dass die vorliegende Welle aus dem Martinofen gegossen ist. Ist dieses richtig, so muss unter Zuhülfenahme der Analyse geschlossen werden, dass das Metall im basischen Martinofen erzeugt und ihm Ferromangansilicium zugesetzt worden ist, und zwar letzteres in hohem Maasse, voraussichtlich, um den Guss recht dicht zu machen. Das Ziel ist in Bezug auf das Grossgefüge an sich vollkommen erreicht. Das Gefüge ist so gut, als nur verlangt werden kann. Eine ganze Reihe von Beobachtungen hat gezeigt, dass in gut gelungenen Güssen aus dem Martinofen, d. h. in Flusswaaren, welche im Handel gewöhnlich mit der falschen Benennung Stahlfaçonguss belegt werden, der Ferrit nach allen Richtungen hin ein gleichmässig ausgedehntes Maschenwerk bildet, dass dagegen bei zu heissen Güssen das Maschenwerk rechtwinklig zur Achse, also auch rechtwinklig auf der Abkühlungsfläche des Mantels ausgedehnt ist.

Untersuchung von Gusseisen. Webster (Eng. Min. März 1895) stellt folgenden Untersuchungsplan auf:

I. Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und Schmelzpunkt, Flüssigkeitsgrad, Schwinden, Bruch, Abkühlen, mikroskopischem Gefüge und anderen physikalischen Eigenschaften.

II. Einfluss von

1) Kupolofen-Beschickung, Zuschlag von Stahl- und anderen Abfällen, oxydirtem und reinem Material
2) Art des Schmelzens, der Zuschläge u. s. w.
3) Giesstemperatur
4) Art, das geschmolzene Metall zu handhaben und Methode des Giessens
5) Grösse und Gestalt der Giessformen
6) Formmaterialien, grüner Sand (unter verschiedenen Arten des Stampfens, Feuchtigkeitsgehalt), trockner Sand, Lehm und Schalen
7) Grad und Art der Abkühlung der Gussstücke
8) Art und Temperatur zum Ausglühen
9) Zuschlag von Nickel oder Aluminium

auf

A) Bruch.
B) mikroskopisches Gefüge.
C) physikalische Eigenschaften.
D) Schwinden.
E) Abschrecken.
F) Stärke.
G) Beschaffenheit und Menge von Kohlenstoff und anderen Elementen.

III. Ausscheidungen, bewirkt durch
1) Zusammensetzung,
2) Giesstemperatur,
3) Grad des Kühlens,
4) Grösse und Gestalt der Gussstücke.

IV. Blasenräume, ihre Grösse und Lage, bewirkt durch
1) Zusammensetzung,
2) Giesstemperatur,
3) Druck beim Giessen,
4) Grad des Abkühlens,
5) Grösse und Gestalt der Gussstücke,
6) Besondere Zufälle.

Webster ist fest überzeugt, dass die Beziehungen zwischen der chemischen Constitution und dem physikalischen Charakter des Gusseisens viel inniger sind, als allgemein zugegeben wird. (Vgl. Bergh. Zg. 1895, 290.)

b) *Eisengewinnung.*

Kohleneisenstein in oberschlesischen Steinkohlenflötzen bespricht Gäbler (Z. Bergh. 1894, 157 u. 407), — A. P. Wilson (Oesterr. Bergh. 1895, 28) die Eisenerze der Mittelmeerküsten, — Johansson: Russlands Eisenerze (Z. Bergh. 1895, 34), — Tiemann (Z. Ingen. 1895, 542) die Eisenerzablagerungen in Schweden und Norwegen.

Zum Einbinden von pulverigen, eisenhaltigen Erzen, Eisenrückständen u. dgl. sollen dieselben nach W. Thomlinson (D. R. P. Nr. 80 278) mit gemahlener Hochofenschlacke unter Zusatz von Thonerde oder von Kalk und Thonerde gemischt und durch Anfeuchten in einen Cement übergeführt, dann geformt werden. Wenn die Mischung an Kalk und Thonerde arm ist, wie es bei der Verwendung von Pyritrückständen u. s. w. der Fall ist, so wird freier Kalk oder Thonerde in Gestalt von aluminiumhaltigen Erzen oder selbst von gewöhnlichem Thon hinzugefügt. Wenn hingegen die Erze an Thonerde reich sind oder wenn die Schlacke und das behandelte Material an Kalk reich ist, so ist keine derartige Hinzufügung nöthig. Wenn eine aluminiumhaltige Mischung, wie Eisensteinstaub, behandelt wird, so wird eine Zugabe von 10 Proc. gepulverter Hochofenschlacke einen harten Block (nach dem Trocknen) hervorbringen. Mit nicht aluminiumhaltigem Material, wie Pyritrückständen u. dgl., werden aluminiumhaltige Stoffe u. s. w. verwendet, die behufs besserer Mischung getrocknet und gepulvert werden; die Verhältnisse sind am besten so zu wählen, dass für Pyritrückstände 10 bis 20 Proc. Schlacke mit 5 bis 10 Proc. Kalk oder aluminiumhaltigem Stoff verwendet werden.

Zum Brikettiren von Erzen werden nach R. Fegan (D. R. P. Nr. 81 906) die Erze und die Reductionsmittel zerkleinert und mit zerkleinertem Naphtalin und Harzrückstand in einen geschlossenen Behälter mit Rührwerk gebracht und innig zusammengemischt, wobei zugleich

das Ganze so weit erhitzt wird, dass das Naphtalin und der Harzrückstand zum Theil verflüchtigt werden. Das Gemenge wird alsdann unter langsamer Abkühlung in Formen oder in sonst geeigneter Weise zu harten Blöcken geformt, wobei das Naphtalin und der Harzrückstand die anderen Bestandtheile fest zusammenbinden. Obgleich Harzrückstände zu obigem Zwecke am geeignetsten erscheinen, so können auch Rückstände aus der Paraffindestillation angewendet werden, welche jedoch nicht unter 138° schmelzen dürfen.

Zum Einbinden von Kiesabbränden und sonstigen mulmigen Erzen empfiehlt F. Wüst (D. R. P. Nr. 82 120) 7 Proc. Wasserglas zuzusetzen und dann zu pressen. Nachdem die Erzbriketts die Presse verlassen haben, werden dieselben der Einwirkung von Kohlensäure bei mässiger Temperatur ausgesetzt. Die Kohlensäure hat die Aufgabe, das Wasserglas in Kieselsäure und in kohlensaures Natron zu zerlegen. Die Kieselsäure wird durch die Trocknung in die wasserunlösliche Form übergeführt, sodass das Erz nunmehr durch ein kieseliges Bindemittel, ähnlich wie Sandstein mit kieseligem Bindemittel, brikettirt ist. Das Natron wirkt insofern günstig, als dadurch nicht nur die Leichtschmelzbarkeit der Schlacke erhöht wird, sondern dasselbe ähnlich wie das Calcium mit dem Schwefel der Beschickung Schwefelnatrium bildet und so verhindert, das derselbe ins Eisen geht. Da die Kiesabbrände immer noch einige Procente Schwefel enthalten, so werden dieselben durch diese Beimengung auch weiterhin verhüttungsfähiger, indem durch das Verfahren die Erze nicht nur in Stückform übergeführt werden, sondern auch gleichzeitig schädliche Bestandtheile vom Metall ferngehalten werden.

Hüttenwerth von armen und reichen Eisenerzen. H. V. Tiberg (Oesterr. Bergh. 1895, 604) nimmt an, dass 6,7 hl gute Holzkohlen 85 k reinen Kohlenstoff enthalten und 1 k würde bei vollständiger Verbrennung 8080 w ergeben; aber bei der unvollkommenen Benutzung in den Hochöfen soll man im Mittel 3550 w erhalten, was für 6,7 hl oder 85 k reinen Kohlenstoff in runder Zahl 300 000 w ausmacht. Nach Wedding wechselt nach angestellten Untersuchungen in der Praxis die im Hochofen entwickelte und mit dem Gebläse zugeführte Wärmemenge für 100 k Roheisen zwischen 273 000 w in einem Holzkohlenofen und 494 000 w in Koksöfen, und man kann also jene Zahl von 300 000 w annehmen. Da hierzu 6,7 hl Kohlen à 0,45 Kr. = 3,01 Kronen aufgehen, so kosten 1000 w 1 Kr., welche Zahl wir festhalten wollen. Obige 300 000 w sollen nun auf die Reduction und die Ueberhitzung des Eisens oder auf die beim Abstich, Schlackenschmelzen oder mit der Schlacke fortgeführte Wärme und verschiedene andere Wärmeverluste vertheilt werden. Die Reductionswärme für Koksroheisen schwankt zwischen 172 500 und 203 400 w für 100 k Roheisen und man scheint mit Rücksicht auf die Erzzusammensetzung den hohen Kieselgehalt des Kokseisens und dessen Verbrauch bei der Reduction annehmen zu können, dass 100 k Holzkohleneisen ungefähr 170 000 w verlangen.

Bauermann meint, dass zur Reduction von 94 k Eisen aus Magnetit für 100 k Roheisen 155 034 w draufgehen, was bei einem Eisengehalt von 96 Proc. 158 000 w entspricht. Rechnet man dazu die Wärmemenge, welche bei den 3 bis 4 k Kohlenstoff, die in das Roheisen übergehen, nicht zur Entwickelung kommen à 3550 w oder zusammen 10 650 bis 14 200 w und ein oder einige Tausend w für die übrigen Stoffe, die in das Roheisen eingehen, aber dem Eisen entgehen, das aus Eisenoxydulsilicaten oder Carbonaten ausreducirt, so kommt man zu einem Wärmeverbrauch von 170 000 w für 100 k ausreducirtes Roheisen. Die beim Abstich mit dem Roheisen fortgehende Wärme wechselt bei den Koksöfen nach Wedding zwischen 26 500 und 30 000 w für 100 k Roheisen und beträgt nach Rinmann für Holzkohlenöfen 31 000 w. Man hat also für Reduction, Kohlung und Abstich von 100 k Roheisen einen Wärmeverbrauch von 200 000 w. Nach Wedding beträgt weiter die mit 1 k Hochofenschlacke entweichende Wärmemenge 310 bis 836 w und bei Koksöfen, welche gewöhnlich Singulosilicatschlacke liefern, im Mittel 500 w, während Bauermann 550 annimmt. Für Holzkohlenöfen gibt Åkerman nach Rinmann 440 w an. Da die wermländischen Schlacken oft sehr talkig und bisweilen auch Singulosilicate sind, dürften 500 w ziemlich richtig sein. Da ein 50procentiges, alleinschmelzendes Erz etwa 60 k Schlacke auf 100 k Roheisen liefert, so verbraucht jene $60 \times 500 = 30\,000$ w. Wir haben also beim Verblasen eines 50procentigen Erzes einen Wärmeverbrauch von 300 000 w für 100 k Roheisen wie oben. — Der Wärmeverbrauch für Reduction und Eisenabstich ist ein constanter, während Erzgehalt, Wärmeverbrauch der Schlacke, verschiedene Wärmeverluste und die Hüttenkosten variabel sind und Werthänderungen der angewendeten Erze verursachen (s. Tabelle I S. 145).

Der Kohlenverbrauch verschieden reicher Erze ergibt sich aus den vorstehenden erforderlichen Wärmeeinheiten folgendermaassen: Wenn 6,7 hl Kohlen 300 000 w lieferten, so liefert 1 hl 44 776 w und da beispielsweise ein 30procentiges Erz zu 100 k Roheisen zusammen 413 200 w braucht, nämlich 200 000 für Reduction und Abstichwärme, für die Schlacke 96 500 und für sonstige Verluste 116 700 w, so entspricht diese Wärmemenge einem Kohlenverbrauch von 9,23 hl für 100 k Roheisen. Hieraus berechnet sich wieder der Kohlenbedarf von 1000 k Erzen, der bei 30procentigen 27,7 hl ausmacht. So sind nachstehende Berechnungen ausgeführt (s. Tabelle II S. 145).

Bei dem Kohlenverbrauch der Erze wird angenommen, dass der Ersatz auf 8 t oder 13,19 hl Kohlen bei jedem Procent, um das die Beschickung reicher wird, um 3 bis 4 k zu vermindern ist und umgekehrt. Der Kohlenverbrauch der Erze zeigt eine gleichförmige Zunahme mit dem steigenden Erzgehalt, nämlich 0,29 hl für 1 Proc. Eisen und 1 t Erz. Da das 30procentige Erz 27,7 hl Kohlen braucht, so braucht das 0procentige oder reine Berge $27,7 - 30 \times 0,29 = 19$ hl. Der Kohlenverbrauch von 1 t Erz besteht demnach aus zwei Additionen, nämlich

Tabelle I.

Das Erz liefert Roheisen Proc.	30	35	40	45	50	55	60	65	70
100 k Roheisen brauchen Erz k	333	286	250	222	200	182	167	154	143
Eisenwerth von 100 k Erz Kr.	+0,54	+0,63	+0,72	+0,81	+0,90	+0,99	+1,08	+1,17	+1,26
Schlackenmenge für 100 k Roheisen . . . . k	193	146	110	82	60	42	27	14	1
Schlacke von 100 k Roheisen verbraucht an Wärme . . . w	96 500	73 000	55 000	41 000	30 000	21 000	13 500	7 000	1 500
Diverse Wärmeverluste für 100 k Roheisen . . . . . „	116 700	100 000	87 500	77 800	70 000	63 600	58 300	53 800	50 000
Sa. für 100 k Roheisen . „	213 200	173 000	142 500	118 800	100 000	84 600	71 800	60 800	51 500
Differenz gegen 50proc. Erze „	113 200	73 000	42 500	18 800	0	15 400	28 200	39 200	48 500
Differenz in . . . . Kr.	1,132	0,73	0,425	0,188	0	0,154	0,282	0,392	0,485
Werthänderung von 100 k Erz „	—0,34	—0,26	—0,17	—0,08	0	+0,08	+0,17	+0,26	+0,34
Hüttenkosten f. 100 k Roheisen „	1,00	0,86	0,75	0,67	0,60	0,55	0,50	0,46	0,43
Differenz gegen 50proc. Erze „	0,40	0,26	0,15	0,07	0	0,05	0,10	0,14	0,17
Werthänderung von 100 k Erz „	—0,12	—0,09	—0,06	—0,03	0	+0,03	+0,06	+0,09	+0,12
100 k Erz sind also werth . „	0,08	0,28	0,49	0,70	0,90	1,10	1,31	1,52	1,72

Tabelle II.

Das Erz gibt Roheisen Proc.	30	35	40	45	50	55	60	65	70
1 t Roheisen braucht Erz . . t	3,23	2,86	2,50	2,22	2,00	1,82	1,67	1,54	1,43
1 t „ „ Kohlen . hl	92,3	83,3	76,5	71,2	67,0	63,6	60,7	58,2	56,2
1 t Erz „ „ . hl	27,7	29,2	30,6	32,0	33,5	35,0	36,4	37,9	39,3

einer constanten von 19 hl und einer variablen von 0,29 hl für jedes Procent Eisen, das die Erze enthalten.

Es sei: T der Productionspreis in Gulden von 1 t Roheisen, K der Preis von 1 hl Kohlen nach dem Aufgichten, M der Hüttenpreis einer Tonne alleinschmelzender Erze, H die Hüttenkosten für 1 t Erz und P die Roheisenprocente, welche das Erz liefert. Nach allem Vorhergehenden ist der Werth M einer Tonne 50procentigen Erzes:

$$1.\ M = \frac{PT}{100} - (19 + P \,.\, 0{,}29)\,K - H.$$

Hat man bei unveränderten T, K und P ein anderes gleichartiges Erz, dessen Tonnenpreis M' und Eisengehalt P' ist, so wird:

$$2.\ M' = \frac{P'T}{100} - (19 + P' \,.\, 0{,}29)\,K - H,$$

und subtrahirt man 2 von 1, so erhält man:

$$M - M' = (P - P') \,.\, \left(\frac{T - 29\ K}{100}\right);$$

ist nun P — P' = 1 Proc., so wird M — M' die Einheitsdifferenz oder der Werthunterschied für 1 t Erz und Procent Eisen, mithin:

$$3.\ \text{die Einheitsdifferenz} = \frac{T - 29\ K}{100}.$$

Winderhitzer von W. Siepermann und H. Riegermann (D. R. P. Nr. 82 159; Z. angew. 1895, *482).

Gebläseformen im Hochofenbetriebe. F. Büttgenbach (Bergh. Zg. 1895, *348) hat Formen aus Scharmotte versucht. Für gewöhnliche Formen empfiehlt er einen Schutzmantel aus Scharmotte. — Derselbe (das. S. *416) empfiehlt Kühlformen und Kühlkasten für Hochöfen.

Hochofenbodenstein. Wenn nach F. Büttgenbach (Bergh. Zg. 1895, 332) sich einmal eine Sau im Ofen gebildet hat und diese Masse dann durch Unterbrechung des Betriebes und neue Zustellung des Ofens erkaltet und fest geworden ist, diese durch den Betrieb einer neuen Schmelzzeit nicht mehr einschmilzt bezw. flüssig wird, so bildet sie eigentlich den besten und sichersten, dabei aber billigsten Bodenstein. Man wird ihn in diesem Zustande um so sicherer erhalten, wenn Wasserabkühlungen von aussen angebracht werden, wozu das abgehende Formenwasser billige Gelegenheit gibt.

Gichtgasanalysen zur Controle des Hochofenganges. Das von H. v. Jüptner (Oesterr. Bergh. 1895, 430) vorgeschlagene Verfahren ist etwas schwerfällig.

Eisenhochofenbetrieb mit Koks aus Presstorf wird für Irland geplant (Stahleisen 1895, 438).

Anthracit im Hochofenbetriebe. F. Büttgenbach (Bergh. Zg. 1895, 313) hält die Mitverwendung von Anthracit für vortheilhaft, wenn derselbe nicht beim Erhitzen decrepitirt und in Folge dessen die Gestellräume verschmiert werden.

Dolomitzuschläge im Hochofenbetriebe versuchte F. Büttgenbach (Bergh. Zg. 1895, 205). Der übliche Kalksteinzuschlag wurde beginnend mit der Hälfte durch Dolomit ersetzt. Um dabei eine

ebenso dünnflüssige Schlacke zu behalten, musste die Gesammtmenge des Zuschlags verringert werden; der Dolomitzuschlag wurde im Verhältniss allmählich gesteigert bis zum völligen Ersatz des blauen Steines, wobei gegenüber dem Zuschlag reinen Kalksteines das Gewicht des Satzes um 15 bis 20 Proc. geringer gehalten werden musste, um damit eine Schlacke von ähnlicher Beschaffenheit, wie die mit reinem Kalksteinzuschlag, zu erzielen. Die Schlacke war etwas dickflüssiger und zeigte bei niedrigerem Gehalte der zwei Basen (MgO, CaO) zusammen, als wie blos bei CaO, mehr die Beschaffenheit der basischen Schlacke bei Tendenz, nach dem Erstarren zu zerfallen, was bei demselben Satze, wo die MgO durch CaO ersetzt wurde, nicht der Fall war. Sie zeigte auch mehr Neigung, die Gestellräume zu versetzen und es bedurfte, nach einer gewissen Zeit ununterbrochenen Betriebes, das Abschmelzen einiger Chargen saurer Schlacken, um den Schmelzraum wieder frei zu machen. Dabei wurde unter den sonst gleichbleibenden Verhältnissen die Production an Roheisen nicht verringert, vielmehr um etwas erhöht. Das dabei erzeugte Roheisen zeigte sich durchweg im Bruche körniger bei starker Graphitausscheidung, dem schottischen Coltnes I ähnlich. Genauere, bei seiner Verschmelzung im Kupolofen angestellte Beobachtungen ergaben, dass es sich gegenüber dem bei mit reinen Kalksteinzuschlägen erzielten Giessereieisen sehr vortheilhaft verhielt und stärkere Zusätze Nr. III vertrug. Doch stellte sich bei diesem Betriebe auch die Tendenz des Roheisens, eine grössere Menge Silicium aufzunehmen, ein, besonders, wenn unerwünschter Weise die magnesiahaltige Schlacke etwas zu basisch ausfiel. Es kamen dabei Abstiche vor, welche ohne Ausscheidung von Graphit ein dunkles Roheisen lieferten, was man in Frankreich „Fonte glacée“ nennt. Dasselbe war im Bruche glasartig mit hochglänzendem Schimmer, das hakige Korn fehlte; obgleich grobkörnig, fühlte sich die Bruchfläche glatt an. Die damit vorgenommene Analyse erwies einen Siliciumgehalt von 8,73 Proc. Dieses sehr spröde Eisen verlor beim Umschmelzen im Kupolofen zum grossen Theil diese Eigenschaften, ein Theil des Siliciums wurde dabei verbrannt. Es lieferte sehr scharfe Güsse von äusserst glatter Oberfläche.

Südungarisches Eisenwerk Anina wird beschrieben (Bergh. Zg. 1895, 147), — von P. Bayard (Stahleisen 1895, 699) die Eisenindustrie in Südrussland.

Hochofenbetrieb. C. Blauel (Stahleisen 1895, 705) hält den Parry'schen Trichter für unvortheilhaft für feinere Erze. Der äussere Beschickungsring im Ofen, welcher aus viel feinem Erz und wenig Brennmaterialstücken besteht, wird natürlich auch wegen seiner Dichte wenig von den aufsteigenden Gasen durchzogen. Reduction und Erwärmung sind unvollkommen, und wenn z. B. durch etwas stärkeres Blasen der Schmelzraum vergrössert wird, so geht sofort ein Theil des bisher in langsamerer Bewegung oder gar im Stillstand befindlichen äusseren Ringes rascher voran. Es wird hierdurch nicht allein der relative Ersatz der vor die Formen tretenden Beschickung erhöht, bezw. der

Brennmaterialgehalt erniedrigt, sondern der aus dichtem feinen Erz mit wenig Brennmaterial bestehende Kranz kann nicht mehr genügend verarbeitet werden, tritt so halb reducirt und zu kalt vor die Formen, schmilzt nothdürftig und reducirt sich theilweise auf Kosten des aus dem Kern erzeugten garen Eisens, und zwar in der Weise, dass zunächst der grösste Theil des Siliciums, des Mangans und ein Theil des Phosphors oxydirt und in die Schlacke geführt wird, der vorher beim Mangan befindliche Schwefel aber theilweise zum Eisen geht.

Roheisenindustrie an der Saar und Mosel schildert Th. Jung (Z. Ingen. 1895, 679), besonders die Einrichtung der Oefen u. dgl. Das weisse, matte Puddelroheisen, wie es ehedem an der Saar producirt wurde, hatte durchschnittlich nachstehende chemische Zusammensetzung:

2,2	bis	2,5	Proc.	C,
1,7	„	1,8	„	P,
0,3	„	0,45	„	S,
0,1	„	0,3	„	Si,

die betreffende Schlacke:

36	bis	38	Proc.	SiO_2,
37	„	39	„	CaO,
16	„	17	„	Al_2O_3,
3,5	„	4,2	„	MgO,
3	„	4	„	Fe,
4	„	5	„	FeO.

Das durchschnittliche Roheisenausbringen schwankte dabei zwischen 32,7 und 33,8 Proc.; der Koksverbrauch für 1 t Roheisen belief sich auf 940 bis 970 k, das Verhältniss von Koks und Erzsatz auf 1 : 3,15 bis 3,25 und die Production auf 105 bis 110 t für einen Ofen. Das im Minettebezirk im Allgemeinen viel wärmer erblasene Roheisen dürfte nachstehende Zusammensetzung haben:

2,8	bis	3	Proc.	C,
1,7	„	1,8	„	P,
0,25	„	0,5	„	Si (Durchschnitt rund 0,4 Proc.),
0,25	„	0,4	„	S,

die betreffende Schlacke:

36,5	Proc.	SiO_2,
18,0	„	Al_2O_3,
39,5	„	CaO,
1,7	„	MgO,
0,8 bis 1	Proc.	FeO.

Mit steigendem Siliciumgehalt dürfte, wie es bei den halbirten Roheisensorten der Fall ist, der Schwefelgehalt bis auf 0,2 herabgehen. An Koksverbrauch kann man wohl 950 bis 1080 k annehmen, je nach dem Roheisenausbringen und der Natur der Minette, insbesondere der Höhe ihres Kieselsäuregehaltes, die an und für sich mehr Eisen in der Schlacke führen muss, wie es z. B. bei Rodingen der Fall ist. — Nach den Verkaufsbedingungen des Luxemburger Roheisensyndikates werden schon alle diejenigen Roheisensorten, die bis zu 1 Proc. (im Durchschnitt jedoch

1,3 Proc.) Mangan enthalten, zu dem Thomasroheisen, auch MM-Roheisen genannt, gerechnet und bei Garantie von mehr als 1,5 Proc. Mangan Ueberpreise beansprucht. Bei diesem Roheisen soll der Schwefelgehalt unter 0,1 Proc. betragen (in Wirklichkeit schwankt er zwischen 0,05 bis 0,08 Proc.), der Siliciumgehalt etwa 0,5 bis 1,3 Proc., im Durchschnitt 0,8 Proc. Folgende Zahlen dürften Durchschnittswerthe für Roheisen und Schlacke darstellen:

für Roheisen:

1,3	bis	1,6	Proc.	Mn	(Durchschnitt 1,4 Proc.),
0,5	„	1,5	„	Si	(„ 0,8 „),
0,05	„	0,10	„	S	(„ 0,07 „),
1,7	„	1,85	„	P,	
3,5	„	4,0	„	C,	

für Schlacke:

31	bis	31,5	Proc.	SiO_2,
43	„	44,5	„	CaO,
18	„	21	„	Al_2O_3,
		2	„	MgO,
1,8	bis	2,2	„	MnO.

Bei oM-Roheisen garantirt das Syndikat unter 0,12 bis 0,15 Proc. Schwefel und einen Mangangehalt bis zu 1 Proc. Der Gehalt an Silicium kommt dabei nicht in Betracht, dürfte aber zwischen 0,5 und 1,5 Proc. betragen. Folgende Zahlen dürften auch hier die Durchschnittswerthe für Roheisen und Schlacke darstellen:

für Roheisen:

0,3	bis	0,6	Proc.	Mn	(Durchschnitt rund 0,4 Proc.),
0,5	„	1,5	„	Si	(„ 0,7 bis 0,8 Proc.),
0,05	„	0,015	„	S	(unter 0,1 Proc.),
1,7	„	1,8	„	P,	
3,2	„	3,4	„	C,	

für Schlacke:

30	bis	31	Proc.	SiO_2,
43,5	„	44,5	„	CaO,
18	„	21	„	Al_2O_3,
2,0	„	2,2	„	MgO,
1,8	„	2,2	„	MnO.

Im Allgemeinen kann man annehmen, dass das Thomasroheisen, welches direct convertirt wird, an der Saar eine durchschnittliche Zusammensetzung von 0,4 bis 0,6 Proc. (Durchschnitt etwa 0,5 Proc.) Silicium, 0,05 bis 0,08 Proc. Schwefel, 1,6 bis 1,7 Proc. Mangan und 2,10 bis 2,25 Proc. Phosphor hat, wohingegen das Lothringer Thomasroheisen durchschnittlich einen Siliciumgehalt bis zu 0,8 Proc. aufweist. Bei etwas geringerem Schwefelgehalt dürften Phosphor- und Mangangehalt so ziemlich die gleichen Zahlen wie an der Saar ergeben. — Nur die Firma de Wendel in Hayingen, vielleicht neuerdings auch Joeuf, bedient sich mit Erfolg des Hörder Mischapparates; an der Saar wird das Roheisen unmittelbar in die Pfanne abgelassen und, da mindestens

4 Hochöfen im Betrieb, unter Umständen durch zweckmässige Entnahme von verschiedenen Oefen so vermischt, dass die für den Stahlwerkbetrieb beliebteste Roheisenqualität sich ergibt. Und das ist dann immer, oder soll vielmehr immer weisses Roheisen mit geringem Silicium- und Schwefelgehalt, dagegen normalem Mangan- und Phosphorgehalt sein. Es wäre ja auch im Interesse des Betriebes sehr erwünscht, wenn man das Roheisen immer so erhalten könnte. Der Gang des Hochofens ist aber von tausenderlei Zufälligkeiten, die sich trotz der grössten Aufmerksamkeit nicht immer vermeiden lassen, abhängig, und man kann froh sein, wenn die einzelnen kleineren Störungen sich gegenseitig ausgleichen und zu keinen bedeutenden Uebelständen Veranlassung geben. In dieser Beziehung muss dann auch von Seiten des Stahlwerkes nicht Unmögliches verlangt und das Roheisen nicht gleich für alles verantwortlich gemacht werden. Es arbeiten die Luxemburg-Lothringer Hochöfen, die direct convertiren, mit einem höheren Al_2O_3-Gehalt, der bis auf 20 und 21 Proc. sich belaufen dürfte. Für unsere Hochofenschlacke an der Saar kann man folgende Durchschnittszahlen annehmen:

30	bis 31	Proc.	SiO_2	(30,5 Proc.),
42,5	„ 44,5	„	CaO	(43,5 „),
17	„ 18	„	Al_2O_3,	
3,8	„ 4,3	„	MgO	(4,15 „),
1,8	„ 3,0	„	MnO,	
etwa	1,0	„	FeO.	

Das Verhältniss von Kokssatz zu Erzsatz schwankt je nach dem Ausbringen zwischen 1 : 2,9 bis 3,0; im Allgemeinen dürfte das Ausbringen in Folge des Betriebes und Zusatzes von Manganeisenstein mit nur 20 bis 25 Proc. Fe, sowie auch von Martinschlacken, die noch eisenärmer sind, bis 0,5 Proc. niedriger sein als bei Puddeleisen, d. h. 32,8 bis 33,5 Proc. und etwas mehr, der Koksverbrauch 990 bis 1050 k, durchschnittlich 1020 k auf 1 t Roheisen betragen. — Die Manganeisensteine kommen hauptsächlich aus Nassau und dem Giessener Bezirk, neuerdings auch häufig von den Gruben bei Bingerbrück-Stromberg. Vielfach sind überseeische Erze aus Spanien und dem Kaukasus mit bis zu 55 Proc. metallischem Mangan verarbeitet worden, wodurch das Eisenausbringen stieg und der Koksverbrauch sich erniedrigte. Die Versuche wurden jedoch wieder aufgegeben, hauptsächlich deshalb, weil in Folge des sehr hohen Mangangehaltes das Roheisen zu stark wechselte. Im Uebrigen macht der Thomasroheisenbetrieb und das directe Convertiren keine Schwierigkeiten. So hat Jung z. B. im ersten Betriebsjahre 1892/93: 92 Proc., im zweiten 90,1 Proc. und im dritten 86,5 Proc. der gesammten Roheisenerzeugung ungemischt abgegeben, davon 56,3 Proc. weisses und 43,5 Proc. punktirtes Roheisen, wohingegen bei dem Vermischen der verbleibenden 14,4 Proc. wiederum 44,6 Proc. weisses und 55,2 Proc. punktirtes Roheisen sich ergaben und nur 0,2 Proc. Roheisen in schwach halbirter Qualität abgegeben wurden, für die keine Gelegenheit zum Vermischen vorhanden war.

Technische Fortschritte im Hochofenbetrieb schildert van Vloten (Z. Ingen. 1895, 145), — Böcker (Stahleisen 1895, 132) die Fortschritte in Oberschlesien, — Schilling (das. S. 134) das Thomas- und Bessemer-Roheisen. Im Anfang der 80er Jahre wurde das Thomasroheisen auf den rheinisch-westfälischen Werken sehr gar erblasen, da der Schwefelgehalt 0,1 Proc. nicht übersteigen und der Mangangehalt nicht unter 2 Proc. kommen durfte, bei einem mittleren Gehalt an Phosphor von $2^1/_2$ Proc. Die Stahlwerke, welche Luxemburger oder Lothringer manganarmes Thomasroheisen (Marke OM) zusetzen, kaufen das hier erblasene Thomasroheisen mit einem Minimalgehalte von 2,5 Proc. Mangan, um möglichst viel von dem billigeren Roheisen zusetzen zu können; dieser Zusatz schwankt zwischen 30 und 50 Proc., je nach Qualität des zu erzeugenden Stahls. Die in Luxemburg und Lothringen für den Markt hergestellten 2 Thomas-Roheisensorten haben nachstehende mittlere Zusammensetzung:

Marke MM		Die Schlacke enthielt	
Schwefel . . .	0,05 bis 0,1 Proc.	Kieselerde	31,5 Proc.
Silicium . . .	0,5 „ 1,0 „	Thonerde . .	18 bis 19 „
Mangan . . .	1,3 „ 1,6 „	Kalk	43 „
Phosphor . . .	1,7 „ 1,8 „	Magnesia	2 „
Kohlenstoff . .	3,7 „ 3,9 „	Manganoxydul bis .	1,9 „
Marke OM		**Die Schlacke enthielt**	
Schwefel unter .	0,15 Proc.	Kieselerde . .	30 bis 31 Proc.
Silicium . . .	0,5 bis 1,5 „	Thonerde . .	18 „ 19 „
Mangan . . .	0,3 „ 0,9 „	Kalk	43 „ 44,5 „
Phosphor . . .	1,0 „ 1,8 „	Magnesia . .	2 „
Kohlenstoff . .	3,2 „ 3,7 „	Manganoxydul bis	0,8 „

(Die Preisdifferenz zwischen diesen Sorten beträgt für 1 t 2,40 Mk.) Für die 1,5 Proc. Mangan überschreitenden Procenttheile wird ein Ueberpreis bezahlt. Im Kupolofen verliert das siliciumarme weisse Eisen bis zu 50 Proc. seines Mangangehalts, und ausserdem Silicium und Phosphor in wechselnden Procentsätzen. — Die Kupolofenschlacke von einem weissen 2 Proc. Mangan, 2,75 Proc. Phosphor und 0,5 Proc. Silicium enthaltenden Roheisen enthielt:

Kieselerde	37,55 Proc.
Thonerde	9,48 „
Kalk	19,77 „
Magnesia	0,74 „
Eisenoxydul	9,64 „
Manganoxydul	18,68 „
Phosphorsäure	3,20 „
Schwefel	0,70 „

Ein Roheisen, welches direct vom Hochofen verblasen wird, braucht nur 1 Proc. Mangan zu enthalten, wenn der Schwefelgehalt 0,1 Proc. und der Phosphorgehalt 2,5 Proc. nicht übersteigt. Bei Erzeugung eines solchen manganarmen Roheisens wird aber der Siliciumgehalt gewöhnlich reichlich hoch für den Thomasprocess, da einestheils die erzeugte Kieselerde mehr Kalk erfordert und den Phosphorsäuregehalt der Thomasschlacke

herabdrückt, und anderntheils die Chargen zu heiss gehen. Es hat sich nun beim directen Verblasen herausgestellt, dass das Roheisen beim Einlaufen in die Pfanne sowohl, als auch auf dem Transportweg zum Converter je nach der Zeitdauer $^1/_3$ bis $^1/_2$ des Schwefelgehalts verliert, so z. B. hatte Roheisen, welches aus dem Hochofen mit 1,29 Proc. Mangan, 0,17 Proc. Schwefel, bez. mit 1,86 Proc. Mangan, 0,23 Proc. Schwefel kam, beim Ausschütten in den Converter 1,03 Proc. Mangan, 0,09 Proc. Schwefel, bez. 1,42 Proc. Mangan, 0,11 Proc. Schwefel. Die während des Transports sich auf der Oberfläche des Roheisens abscheidenden Schlacken enthielten 24 Proc. Mangan und 8,03 Proc. Schwefel, bez. 18 Proc. Mangan und 5,07 Proc. Schwefel. Man braucht deshalb den Hochofen nicht so gar zu treiben, vorausgesetzt, dass der Mangangehalt 1 Proc. um einige Zehntel überschreitet. Es wurde das Thomasroheisen in Hayingen und Neunkirchen mit etwa 1 Proc. Silicium, 1 Proc. Mangan und 1,7 Proc. Phosphor zuerst direct convertirt; später folgten Hörde und Düdelingen, während Phönix und Gutehoffnungshütte Chargen vom Hochofen und Kupolofen verarbeiteten. Am vorzüglichsten ist das ausschliessliche Verblasen directer Chargen ohne Mischeranlage in Düdelingen und an der Saar ausgebildet. In der Regel nimmt man eine Charge von einem Ofen; fällt aber das Eisen an einem Ofen zu gar oder zu schlecht für das directe Verblasen aus, so nimmt man von diesem nur einen Theil und den Rest von einem zweiten Ofen.

P u d d e l r o h e i s e n und S p i e g e l e i s e n. Nach W e i n l i g (Stahleisen 1895, 140) sind die durch Verwendung von heissem Gebläsewind erzielten Vortheile besonders bei der Darstellung von hochmanganhaltigem Spiegeleisen bemerkbar. Wenn früher bis zu 60 Proc. und mehr des gesammten Manganmetalles in die Schlacke ging, so bringt man jetzt bis zu 80 Proc. des gesammten Mangangehaltes der Beschickung in das Spiegeleisen, während 20 Proc. in der Schlacke bleiben. Dieses bessere Zugutemachen von Manganmetall hat die Selbstkosten in günstiger Weise beeinflusst, bezüglich des für die Tonne verringerten Erzverbrauchs sowie Koksverbrauchs. Allein ist hieran allerdings nicht der heissere Wind schuld, sondern auch das Durchsetzen und Verbrennen von mehr Brennmaterial.

	Hochofenschlacke								
	SiO_2 Proc.	Al_2O_3 Proc.	CaO Proc.	MgO Proc.	CaS Proc.	MnO Proc.	Mn Proc.	FeO Proc.	Fe Proc.
I A . .	34	7,0	41	6,0	3,0	4,0	3,0	1,0	0,7
I B . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
I C . .	34	6,0	40	7,0	3,0	6,0	4,7	1,0	0,7
II A . .	36	6,0	40	7,0	2,0	7,0	5,4	1,0	0,7
II C . .	36	7,0	38	7,0	3,0	12,0	9,3	1,0	0,7
II D . .	29	8,5	39	3,0	3,5	15,0	11.6	0,5	0,4
III B . .	37	16,5	38	4,0	1,5	0,3	0,2	4,5	3,2
IV B . .	36	18,0	39	2,0	1,5	0,3	0,2	1,8	1,3
V A . .	33	9,0	41	10,0	4,0	2,2	1,7	1,3	0,9

In vorstehender Tabelle ist der Mangangehalt der beim Betriebe von $^{10}/_{12}$proc. Spiegel geführten Schlacke mit 15 Proc. MnO = 11,6 Proc. metallischem Mangan angegeben. Bei einem Schlackenverhältniss von 85 : 100 Eisen ergibt sich demnach, dass etwa 55 Proc. des Manganmetalls reducirt wurden und 45 Proc. desselben in der Schlacke verblieben. Das ist bei einer Tagesleistung von 90 bis 100 t Spiegeleisen ein gutes Verhältniss zu nennen. In früherer Zeit wurde wesentlich mehr Mangan verschlackt; 70 Proc. Mangan in der Schlacke und 30 Proc. im Eisen bei Spiegeleisen mit kälterem Winde erblasen, war nichts Ungewöhnliches. Der hocherhitzte Gebläsewind hat es ermöglicht, mehr Mangan zu reduciren als früher; dabei spielen natürlich die Preise des Brennmaterials sowie des Manganerzes selbst eine Rolle. Sind die letzteren hoch, so wird der Hochöfner durch leichtere Sätze bei geringerer Tageserzeugung möglichst viel Manganmetall reduciren, ist dagegen das Manganerz billiger und Brennmaterial theurer, so wird der Hochöfner lieber mehr Mangan verschlacken, wodurch ja gleichzeitig an Zuschlagkalk gespart wird, und bei grösserer Production Brennmaterial zu sparen suchen. Jedenfalls ist ein wesentlicher Fortschritt in der Zugutemachung der Manganerze gegen früher zu verzeichnen, da die Tageserzeugung gestiegen, Brennstoffverbrauch vermindert und mehr Manganmetall reducirt wird. — Der Gefahr, mehr Silicium ins Eisen zu bekommen, beugt man jetzt durch einen höheren Kalkzuschlag vor, welchen man früher bei kälterem Gebläsewind nicht führen konnte. Auf Phosphorverschlackung haben die neueren Verhältnisse des Hochofenbetriebes nicht eingewirkt, eher ist anzunehmen, dass beim heisseren Betriebe mehr Phosphor reducirt wird. Nun, der Schwefelgehalt spielt beim Spiegeleisen mit solchen Mangangehalten nahezu keine Rolle, das beweisen die hohen Gehalte an Schwefel in der Schlacke. — Was die Gattirung beim Spiegeleisen bebetrifft, so haben sich die Verhältnisse gegen früher ebenfalls verändert. Früher genügte die alleinige Verhüttung von geröstetem Spath und etwas ungeröstetem nicht, man setzte immerhin 10 bis 15 Proc. höhermanganhaltige Erze aus dem Nassauischen oder überseeische Manganerze zu, um ein Spiegeleisen mit durchschnittlich 11 Proc. Mangan zu erhalten. Heute erblasen fast alle Werke diese Eisensorte ohne jeden Zusatz, man nimmt nur etwas mehr ungerösteten Spatheisenstein, um eine bessere Auflockerung im Ofen zu bekommen. Sah man dabei früher bezüglich des äusseren Ansehens auf schöne Spiegelflächen, so ist heute lediglich der Mangangehalt maassgebend. Man untersucht selbstverständlich jeden Abstich, sortirt die ersten und letzten Leisten des Abstichs heraus, da sie stets geringere Procente an Mangan haben, und legt sie zu dem sogen. Kleinspiegel mit 8 bis 10 Proc. Mangan. Das sind die Erfahrungen, welche man am eigenen Geldbeutel gemacht hat, und sie bewähren sich. — Etwas anders liegen die heutigen Verhältnisse bei der Darstellung von Stahleisen und Puddeleisen. Der saure Martinprocess stellt an die Güte des Zusatzeisens dieselben Anforderungen wie früher, man bedient sich dabei eines phosphorarmen und höhermanganhaltigen

Durchschnitts-Analysen und -Angaben.

	A. Qualitäts-Puddeleisen weissstrahlig Nr. 1						B. Luxemburger weiss Puddeleisen Nr. III						C. Stahleisen, weissstrahlig						D. Spiegeleisen, 10 bis 12 Proc. Mangan					
	C	Mn	P	Si	Cu	S	C	Mn	P	Si	Cu	S	C	Mn	P	Si	Cu	S	C	Mn	P	Si	Cu	S
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
I	3,5	3,0	0,3	0,2	0,1	0,06	2,5	1,0	1,5	0,4	0,15	0,2	3,5	3,0	0,1	—	0,3	0,06	4,5	11	0,07	0,1	0,1—0,3	0,04
II	4,0	4,0	0,15	0,1	0,2	0,05	—	—	—	—	—	—	4,0	5,0	0,06	—	0,3	0,05	4,5	11	0,07	0,1	0,1—0,3	0,04
III	—	—	—	—	—	—	2,5	—	1,7	0,2	—	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
IV	—	—	—	—	—	—	3,0	—	1,8	0,4	—	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V	4,0	4,0	0,15	0,1	0,1	0,05	—	—	—	—	—	—	4,0	4,0	0,1	—	0,2	0,05	4,5	11	0,1	0,1	0,2	0,04

I. Niederrhein-Westfalen, II. Siegerland, III. Saar, IV. Luxemburg-Lothringen, V. Norddeutschland.

Roheisens und setzt 18 bis 20 Proc. davon zu. Wiederum anders ist es beim basischen Martinofen, in welchem der Zusatz an Roheisen gegen Schrott wesentlich höher ist als beim sauren Martinofen. Je nach dem Preise der beiden Materialien (Roheisen und Schrott) werden hier 20 bis 75 Proc. Roheisen zugesetzt. Und diesem wechselnden Verhältnisse musste die Zusammensetzung des Stahleisens gerecht werden. Früher erblies man das Stahleisen manganhaltiger, jetzt wird von den Verbrauchern ein niedrigerer Mangangehalt gefordert, auch soll Kupfergehalt und Schwefelgehalt möglichst niedrig sein.

Durch sorgfältige Auswahl ihrer Rohstoffe, durch die richtige Zusammensetzung der Hochofenschlacke haben es die deutschen Hochöfner auch verstanden, brauchbare Eisensorten für den Martinprocess zu erblasen. In vorstehender Tabelle gibt C Typen von Stahleisen, dessen Erzeugung namentlich im Siegerlande stattfindet, wo edle manganhaltige Spatheisensteine und Glanzeisensteine in Menge zur Verfügung stehen. Hier wird das Stahleisen meistens manganhaltiger erblasen als am Niederrhein und in Westfalen. Die Beschickung besteht aus 60 bis 70 Proc. geröstetem Spath, 20 bis 25 Proc. Braun- und Glanzeisenstein und 10 bis 15 Proc. Rotheisenstein aus dem Nassauischen; nur wenn sehr phosphorarme Eisensorten

verlangt werden, nimmt man ausschliesslich Siegener Eisensteine, vorzugsweise gerösteten Spath. Damit bei diesem Möller nicht Spiegeleisen fällt, gibt man schwerere Sätze und führt eine saure Schlacke, wodurch die grössere Aufnahme von Kohlenstoff und Mangan vermieden wird. Am Niederrhein, in Westfalen und Norddeutschland setzt man beim Stahleisenmöller überseeische Erze zu, nimmt im Uebrigen aber auch Siegener gerösteten Spatheisenstein und verhüttet da, wo die Frachtentfernungen günstiger sind, auch Purple-ore in brikettirtem und mulmigem Zustande. Das Qualitätspuddeleisen wird weiss, melirt und grau erzeugt und das weisse in den Abarten hochstrahlig bis spiegelig, weiss und mattweiss, sogen. Treibeisen. Die Anforderungen an diese Roheisenart sind namentlich seit dem scharfen Wettbewerb des Thomaseisens ausserordentlich gesteigert. Das weisse Eisen soll im Puddelofen rasch gehen und keinen Rothbruch geben, es darf also nicht zu warm erblasen werden, damit es geringer gekohlt und manganärmer wird, muss aber nahezu schwefelfrei bleiben, was durch Führung einer basischen Hochofenschlacke erreicht wird; auch soll der Kupfergehalt gering sein. Es erfordert grosses Geschick, bei den heutigen hohen Windtemperaturen, welche wieder der niedrigeren Gestehungskosten wegen nicht zu entbehren sind, diese Roheisensorte in gleichmässiger Güte herzustellen. Man ist deshalb von hohen Windtemperaturen, welche bei der Darstellung von Giessereieisen, Bessemereisen, Thomas- und Spiegeleisen mit höherem Mangangehalte die besten und heute unentbehrlichsten Hilfsmittel sind, bei weissem Puddeleisen wieder abgegangen und überschreitet die Grenze von 650° ungern. Die Schlackenzusammensetzung ist etwa ein Singulosilicat, um schwefelarmes und mässig siliciöses Eisen zu erhalten. Dabei soll der Mangangehalt des Eisens 3 bis 4 Proc. betragen oder, wenn raschgehendes sogen. Treibeisen verlangt wird, 1,5 bis 2 Proc. — Diese rascher gehenden Puddeleisensorten kannte man früher nicht in dem Maasse, sie sind ein entschiedener Fortschritt gegen früher, da sie dem Puddler die Möglichkeit bieten, viel durchzusetzen, weniger Kohle zu verbrauchen, weniger Abbrand zu haben und doch dabei eine gute Luppe zu erzeugen. Weinlig möchte indessen hierbei nicht unterlassen zu erwähnen, dass gerade manganarme und raschgehende Eisensorten leicht rothbrüchiges Fabrikat liefern; nicht immer ist daran der zufällig höhere Kupfergehalt oder der Schwefelgehalt schuld, sondern die Luppe ist im Puddelofen wegen Mangel an Kohlenstoff und Mangan überfrischt, sie schliesst Eisenoxydate ein, gerade wie das überfrischte Flusseisen, welches dieselben unangenehmen und an Rothbruch mahnenden Uebelstände zeigt. — Auch graue Puddeleisensorten werden in Mischung mit weissem für Puddelzwecke erblasen, welche sich zur Darstellung von schweissbaren Blechen für Röhrendarstellung gut eignen. Ein solches Specialeisen enthielt 0,8 Proc. Mangan, 0,3 Proc. Phosphor, 1,5 Proc. Silicium, 3,5 Proc. Kohle und unter 0,1 Proc. Kupfer, von Schwefel nur Spuren. — Die Erzgattirung für Qualitäts-Puddelroheisen bestand früher in geröstetem Spath und

nassauischem Rotheisenstein bei einem kleinen Zusatz an Schweissofenschlacke. Im Siegerlande ist diese Zusammensetzung dadurch etwas abgeändert, dass man den früheren hohen Zusatz an geröstetem Spath durch Zusatz von nassauischem Rotheisenstein verringerte, um ein weicheres Puddeleisen zu erzielen. 50 bis 60 Proc. Rotheisenstein, 20 bis 10 Proc. Glanz- und Brauneisenstein, 20 bis 25 Proc. nassauischer Rotheisenstein und 10 bis 5 Proc. Schweissofenschlacke ist ein passender Möller für Ia weisses Puddeleisen; will man melirtes oder hellgraues Eisen erblasen, so zieht man etwas Rost ab, setzt mehr Braun- oder Rotheisenstein und führt weniger Kalk in der Schlacke. An der Ruhr wird weniger Rost im Möller geführt, 35 bis 40 Proc. und 65 bis 60 Proc. Braun- und Rotheisenstein, am Niederrhein dagegen, wo die überseeischen Erze sich billig stellen, wird etwa 25 Proc. gerösteter Spath, 15 Proc. schwedische Magnetite, 50 Proc. spanische und afrikanische Roth- und Brauneisensteine und 5 bis 10 Proc. Purple-ore gesetzt. — Die Zusammensetzung des Luxemburger weissen Puddeleisens dürfte dieselbe gegen früher geblieben sein, da man dieselben Minette-Eisensteine verhüttet. — Obige Tabelle zeigt die geringen Abweichungen in der Zusammensetzung des Saareisens gegenüber demjenigen des Minettebezirks; in letzterem dürfte das Eisen etwas wärmer geblasen werden, dabei etwas mehr Phosphor und Silicium, aber etwas weniger Schwefel enthalten. Obwohl die Erzeugung an Puddeleisen, welche früher 70 bis 80 Proc. der Gesammterzeugung betrug, auf etwa 25 Proc. derselben zurückgegangen ist, so sind die Tageserzeugungen eines Ofens auch hier seit einem Jahrzehnt bedeutend gesteigert. Die Fortschritte bezüglich Vergrösserung der Hochöfen, Erhöhung der Windtemperatur, Verminderung des Brennstoffverbrauchs sind auch hier ganz bedeutende, namentlich liegen dieselben in der an anderer Stelle näher beleuchteten Darstellung von Thomas- und Giesserei-Roheisen. — Eine dem Luxemburger Puddeleisen ähnliche Marke wird auf den rheinisch-westfälischen Hochofenwerken jetzt unter der Bezeichnung Puddeleisen III hergestellt und bildet einen Hauptzusatz bei der Darstellung von Stabeisen, Draht und Trägern, sowie Façoneisen. Das Eisen ist gleichsam eine Mischung des früheren Qualitätspuddeleisens mit Luxemburger weissem Eisen. Es wird phosphorärmer, schwefelärmer aber manganhaltiger geblasen aus etwa folgendem Möller: 10 bis 15 Proc. geröstetem Spath II. Qualität, 15 bis 20 Proc. Luxemburger Minette, 10 bis 15 Proc. Schweissofenschlacke, 15 bis 20 Proc. schwedischen Magnetiten, 15 bis 20 Proc. Brauneisenstein, 35 bis 20 Proc. Rotheisenstein. Früher setzte man auch Blackband- und holländische Erze sowie Puddelschlacke zu, welche Erze aber jetzt zu Thomaseisen Verwendung finden. Auch in Puddeleisen Nr. III ist die Tageserzeugung für den Ofen um das Doppelte und Dreifache gegen früher gesteigert, der Koksverbrauch ist um etwa 20 Proc. zurückgegangen und damit auch die Selbstkosten.

Giessereiroheisen. C. Müller (Stahleisen 1895, 147) bespricht die Fortschritte der deutschen Giessereiroheisenerzeugung; er gibt dann folgende

Durchschnittsanalysen deutscher Roheisensorten.

	Si Proc.	P Proc.	S Proc.	Graphit Proc.	Geb. C Proc.	Cu Proc.	Mn Proc.
Rheinisch-westfäl. Giessereieisen I	3,342	0,533	0,019	3,48	0,39	0,018	0,78
desgl.	2,891	0,457	0,023	3,52	0,43	0,026	0,69
desgl. III	2,572	0,884	0,022	3,38	0,50	nicht best.	0,82
desgl.	2,294	0,316	0,027	3,29	0,61	0,022	0,79
Rheinisch-westfäl. Hämatit-Roheisen	2,987	0,083	0,018	3,44	0,49	0,024	1,192
desgl.	3,302	0,061	0,008	3,491	0,374	0,030	0,942
Giessereiroheisen I von der Lahn	2,746	0,548	0,020	3,58	0,39	0,014	0,72
desgl. von Georgs-Marienhütte	2—3	0,6—0,8	0,020	3,5—4,0		0,15	0,6—1,0
Lothringer III	2,70	1,83	0,040	3,31	0,31	0,059	0,53
desgl. IV	1,86	2,10	0,063	3,15	0,49	0,060	0,61

Durchschnittsanalysen der Schlacken zu den Roheisensorten der vorstehenden Tabelle.

	SiO_2	CaO	Al_2O_3	FeO	MgO	S	
Schlacke zu Hämatiteisen der Friedrich Wilhelmshütte, Mülheim	31,72	49,69	13,07	1,09	2,03	1,84	
Schlacke zu Giessereieisen derselben Hütte	30,88	46,83	16,95	0,96	1,58	2,07	
Schlacke beim Anblasen eines Hochofens derselben Hütte (auf Giessereieisen)	51,06	23,46	21,40	1,24	1,03	nicht best.	Das Roheisen enthielt 11,61 Si
Giessereieisenschlacke des Phönix in Kupferdreh	32,67	47,28	13,70	1,48	3,02	1,99	
Giessereieisenschlacke der Georgs-Marienhütte	29,20	39,40	7,14	1,60	18,30	—	4,5 CaS

Eine Vergleichung mit den vor 12 Jahren angeführten Analysen lässt besonders die Verschiedenheit in dem Silicium- und Phosphorgehalt bei den rheinisch-westfälischen Marken in die Augen fallen, während die Zusammensetzung des englischen und schottischen Eisens, von welchen keine neueren vollständigen Analysen zu Gebote standen, im wesentlichen dieselbe geblieben sein dürfte. Auch in der Zusammensetzung der Schlacken ist der Unterschied gegen früher augenfällig. Eine erst in den letzten Tagen auf der Friedrich Wilhelms-Hütte untersuchte neuere Hämatitroheisenschlacke zeigt in ihrer Zusammensetzung eine noch grössere Verschiedenheit:

32,06 Proc. SiO_2 20,57 Proc. Al_2O_3 0,55 Proc. FeO 1,85 Proc. S
41,42 „ CaO 2,38 „ MgO 0,48 „ MnO

Das bei dieser Schlacke gefallene Roheisen enthielt:

4,098 Proc. Si 0,081 Proc. P 0,947 Proc. Mn 3,715 Proc. Ges. C.

Der wichtigste Bestandtheil im Giessereiroheisen ist neben dem zumeist als Graphit ausgeschiedenen Kohlenstoff das Silicium, wie schon wiederholt betont. Je höher der Gehalt an letzterem, desto reichlicher die Ausscheidung des Kohlenstoffs als Graphit. Mit zunehmender Höhe des Siliciumgehaltes, den man ohne Schwierigkeit auf 3 bis 4 Proc. und mehr steigern kann, verringert sich aber die Aufnahmefähigkeit für Kohlenstoff überhaupt, weshalb die siliciumreichsten Roheisensorten nicht auch gleichzeitig die graphitreichsten bez. grobkörnigsten sein können. Dieses sollten unsere Eisengiesser wohl beachten und nicht gleich ein Roheisen beanstanden, welches nicht ein ganz grobes Korn besitzt. Von der Höhe des Siliciumgehalts hängt besonders auch die Fähigkeit des Roheisens ab, ein mehrfaches Umschmelzen vertragen zu können, ohne in weisses Eisen überzugehen oder hart zu werden. — Angestellte Schmelzversuche mit einem und demselben Giessereiroheisen I eines rheinisch-westfälischen Werkes führten zu folgenden Ergebnissen:

Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung durch mehrmaliges Umschmelzen im Kupolofen.

	Si Proc.	Graphit Proc.	Geb. C Proc.	Mn Proc.	P Proc.	S Proc.
Roheisen vor dem Umschmelzen	2,97	3,61	0,28	0,71	0,68	0,024
Nach der 1. Umschmelzung .	2,74	3,47	0,34	0,48	0,71	0,025
2. „ .	2,47	3,30	0,59	0,46	0,70	0,031
3. „ .	2,18	3,04	0,71	0,41	0,72	0,034
4. „ .	2,07	2,93	0,79	0,42	0,74	0,045
5. „ .	1,81	2,80	0,87	0,39	0,73	0,049
6. „ .	1,65	2,64	0,92	0,35	0,75	0,056

Wie ersichtlich, nimmt der Siliciumgehalt neben dem Mangangehalt allmählich ab, während der Graphit zum Theil in gebundenen Kohlenstoff übergeht. Indessen blieb selbst nach der letzten Umschmelzung das Eisen noch grau und bearbeitbar, wenngleich eine Härtezunahme unver-

kennbar war. Darnach besitzt ein hochsilicirtes Roheisen die vorzügliche Eigenschaft, mit einem Zusatz erheblicher Mengen Brucheisen und geringeren Roheisensorten einen brauchbaren Guss zu ergeben, weshalb den Giessereien nicht genug ans Herz gelegt werden kann, den Werth des Roheisens mehr nach seinem Siliciumgehalt, als nach seinem Aeussern zu bemessen.

Möllerausbringen. Einem Memorandum westdeutscher Werke (Stahleisen 1895, 1007) sei folgende Berechnung entnommen:

	Preis für die Tonne	Ausbringen	Gehalt an		Einsatz	Einsatz f. die Tonne Eisen	Kosten für			P-	Mn-
			P	Mn			Erz	Schmelzen	Kalk	Gehalt des Eisens	
	Mk.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.		Mk.	Mk.	Mk.	Proc.	Proc.
Puddelschlacken	16,—	60,—	3,75	4,—	10	223	3,57	1,89	0,28	0,836	0,45
Rasenerze . .	9,50	39,31	1,—	—	10	223	2,12	1,45	0,28	0,223	—
Rostspath . .	13,50	48,—	0,02	8,50	10	223	3,01	1,52	0,23	0,004	0,94
Brauneisenstein .	12,50	42,—	0,40	10,—	15	335	4,18	2,32	0,44	0,134	1,67
Minette, 40proc.	9,40	36,—	0,63	0,24	10	223	2,10	1,12	0,04	0,138	0,02
„ 36 „	8,56	31,90	0,62	0,24	25	558	4,78	2,49	0,11	0,346	0,07
Schwedische Erze	15,50	61,—	1,10	0,31	20	446	6,91	3,76	0,17	0,490	0,07
					100	2231	26,67	14,55	1,33	2,171	3,23

Selbstkosten: 42,55 Mk.
Ausbringen: 44,80 Proc.

C. Lueg bemerkt dagegen, die Erze hätten getrocknet folgende Gehalte:

	Eisen Proc.	Mangan Proc.	Phosphor Proc.
Puddelschlacke	56,00	0,50	4,00
Raseneisenstein	45,00	0	1,25
Gerösteter Spath	48,00	9,50	0
Brauneisenstein von Rossbach . .	44,30	4,50	0,12
Minette von 40 Proc.	40,00	0,20	0,75
„ „ 36 „	36,00	0,30	0,75
Grängesberg-Erz	60,00	0	1,00

Der durchschnittliche Feuchtigkeitsgehalt beträgt bei Raseneisenstein 15, bei geröstetem Spath 9, bei Rossbacher Brauneisenstein und Minette von 40 Proc. = 10, bei Minette von 36 Proc. = 11 Proc. Bei der Puddelschlacke und dem Grängesberg-Erz ist die Feuchtigkeit so gering, dass man sie unberücksichtigt lassen kann. Die Puddelschlacke hat früher einen Durchschnittsmangangehalt von 4 Proc. gehabt, seit $1\frac{1}{2}$ Jahren werden aber fast ausschliesslich belgische und französische sowie englische Schlacken verarbeitet, deren Gehalt nur 0,5 Proc. beträgt. Hiernach sind die Eisen-, Mangan- und Phosphorgehalte in den feuchten Erzen, wie sie zur Verhüttung kommen, durchschnittlich folgende:

	Eisen Proc.	Mangan Proc.	Phosphor Proc.
Puddelschlacke	56,00	0,50	4,00
Raseneisenstein	38,25	0	1,06
Gerösteter Spath	43,68	8,65	0
Brauneisenstein von Rossbach . .	39,87	4,05	0,11
Minette von 40 Proc.	36,00	0,18	0,67
„ „ 36 „	32,04	0,27	0,67
Grängesberg-Erz	60,00	0	1,00

Ueber das Ausbringen ist Folgendes zu bemerken: 1. Das Mangan in der Puddelschlacke kann nicht in Rechnung gezogen werden, da es zum allergrössten Theil in die Schlacke geht. 2. Für die Minette muss das Ausbringen für den hiesigen Bezirk, wo mit wesentlich höherer Windpressung als in Luxemburg-Lothringen gearbeitet werden muss, etwas geringer angenommen werden, als die Analyse ergibt, da ein Theil als Gichtstaub verloren geht. Die unten eingesetzten Zahlen beruhen auf Erfahrung. 3. Mit vorstehenden Einschränkungen kann man annehmen, dass bei gutem Ofengange und kurzer Schlacke der Phosphor nahezu ganz und das Mangan zur Hälfte ins Roheisen gehen, dass man also folgende Mengen Eisen, Mangan und Phosphor ausbringt:

	Eisen Proc	Mangan Proc.	Phosphor Proc.	Zusammen Proc.
Puddelschlacke	56,00	0	4,00	60,00
Raseneisenstein	38,25	0	1,06	39,31
Gerösteter Spath	43,68	4,32	0	48,00
Brauneisenstein von Rossbach . .	39,87	2,02	0,11	42,00
Minette von 40 Proc.	35,25	0,09	0,66	36,00
„ „ 36 „	31,13	0,13	0,64	31,90
Grängesberg-Erz	60,00	0	1,00	61,00

Aus dem Möller (S. 159) wird man mithin ausbringen:

	Eisen Proc.	Mangan Proc.	Phosphor Proc.	Zusammen Proc.
10 Proc. Puddelschlacke . . .	5,600	0	0,400	6,000
10 „ Raseneisenstein . . .	3,825	0	0,106	3,931
10 „ Gerösteter Spath . . .	4,368	0,432	0	4,800
15 „ Brauneisenstein von Rossbach	5,981	0.303	0,016	6,300
10 „ Minette von 40 Proc. .	3,525	0,009	0,066	3,600
25 „ „ „ 36 „ .	7,783	0,032	0,160	7.975
20 „ Grängesberg-Erz . . .	12,000	0	0,200	12,200
100 Proc.	43,082	0,776	0,948	44,806

Ohne Berücksichtigung von Kohlenstoff und Silicium würde das Eisen also enthalten:

$$\frac{0,776}{44,806} \cdot 100 = 1,73 \text{ Proc. Mangan und}$$

$$\frac{0,948}{44,806} \cdot 100 = 2,11 \text{ Proc. Phosphor.}$$

Dieser Gehalt an Mangan und Phosphor wird nur erreicht bei gutem Ofengange und kurzer, kalkreicher Schlacke. Bei einem aus so vielen verschiedenen Erzen bestehenden Möller ist dies aber sehr schwer anhaltend durchzuführen, um so mehr, als zwei von den oben aufgeführten Bestandtheilen, die Puddelschlacke und das Eisenerz, in ihrer Beschaffenheit sehr wechseln. Der Spath, der Brauneisenstein von Rossbach, die Minette und das schwedische Erz zeigen zwar auch Unregelmässigkeiten in der Zusammensetzung; diese sind aber nicht so gross, dass sie den Betrieb erheblich beeinflussen. Wohl aber ist letzteres bei der Puddelschlacke und dem Raseneisenstein der Fall. Erstere wechselt in der Kieselsäure zwischen 8 und 20 Proc., im Phosphor zwischen 5,5 Proc.; das Rasenerz zeigt Unterschiede in der Kieselsäure von 5 bis 28 Proc., im Phosphor zwischen 0,5 bis 5 Proc. und im Nässegehalt von 9 bis zu 40 Proc. Und diese grossen Verschiedenheiten bei Puddelschlacke und Rasenerz zeigen sich nicht etwa nur bei grösseren Partieen, sondern oft zwischen den einzelnen Wagenladungen einer Tageslieferung. Nimmt man noch hinzu, dass auch der Zuschlagskalkstein in seinem Gehalt an Rückstand von 1 bis 5 Proc. schwankt, so ist wohl erklärlich, dass es sehr schwer ist, bei einem Möller, der grössere Mengen Puddelschlacke und Rasenerz enthält, immer die passende Schlacke zu erzeugen. Sobald aber die Schlacke lang wird, muss der Mangangehalt des Eisens heruntergehen, und in der That können wir aus unseren Erfahrungen schliessen, dass der wirkliche Mangangehalt eines Thomasroheisens, das aus einem Möller erblasen wird, der grössere Mengen Puddelschlacken und Rasenerze enthält, erheblich niedriger ist, als der berechnete, und zuweilen auf die Hälfte heruntergehen kann. — Auch für das Phosphorausbringen liegen in dem Möller Schwierigkeiten. In dem Grängesberg-Erz ist der Phosphor an Kalk gebunden, und wenn die Schlacke nicht die passende Zusammensetzung hat oder die Temperatur im Gestelle nicht hoch genug ist, bleibt ein erheblicher Theil dieses Phosphors unreducirt. Es wurden auf westdeutschen Werken schon bis zu 0,3 Proc. Phosphor in Schlacken constatirt, die bei gutem Gange gefallen waren. Aus den aufgeführten Gründen sind die oben berechneten Mangan- und Phosphorgehalte nur als Maxima anzusehen; den wirklichen Durchschnittsgehalt muss man nach Resultaten analoger Möller für Mangan zu etwa 1,5 Proc. annehmen, wie oben gesagt.

Hochofenschlacke. Zur Herstellung von Mauersteinen aus Hochofenschlacke wird nach P. Frauenholz (D. R. P. Nr. 81 156) Hochofenschlacke (mindestens 80 Proc.) mit Thon gemischt

und das zu Steinen geformte Material durch Pressung einem starken Druck ausgesetzt, worauf bei einer solchen Temperatur gebrannt wird, dass keine Verklinkerung eintritt.

Hochofenschlacke empfiehlt E. Jensch (Z. angew. 1895, 222) zur Flaschenfabrikation; es soll die noch flüssige Hochofenschlacke für die Herstellung gewöhnlicher farbiger Flaschen verwendet werden, wodurch nicht allein ein ansehnlicher Theil des Schlackenmaterials nutzbringende Verwendung fände, sondern auch gleichzeitig die demselben innewohnende Wärmemenge gewonnen würde. Bei keinem anderen Erzeugnisse als dem Glase übersteigen die Kosten für Kohlenaufwand so bedeutend diejenigen für die Rohmaterialien, weshalb gerade die Flaschenfabrikation in erster Linie berufen erscheint, diesem Missverhältnisse entgegenzutreten und die Brennstoffkosten zu ermässigen. Dieser Bedingung würde durch ausgiebige Verschmelzung noch glutflüssiger Schlacken am allerbesten Genüge geleistet, d. h. es müssten, wenn irgendwie angängig, die Schlacken unmittelbar aus dem Hochofen oder, falls die örtlichen Verhältnisse dafür nicht günstig sind, sofort nach Füllung der Schlackenwagen aus diesen in die Schmelzwanne entleert und dort mit Sand und Alkalien zu Glas verschmolzen werden. Versuche grösseren Maassstabes, die er mit granulirter Hochofenschlacke (25 bis 33 Proc. des Gemengesatzes) anstellte, haben die Möglichkeit des directen Erschmelzens von Glas aus Schlacke ergeben; indessen muss die Einrichtung der Glaswanne derart abgeändert werden, dass nicht Schmelz- und Arbeitsraum schrankenlos zusammenhängen. Da der Schmelzpunkt der Schlacken sehr niedrig liegt, weit unter der Temperatur, bei welcher das höhere Silicat sich bildet, so beginnt die Schlacke bald aus dem Gemengebrei abzufliessen, wodurch sich zwei flüssige Glasschichten bilden, eine leicht- und eine zähflüssige. Erfolgt dagegen das Einschmelzen in geschlossenem Raume, so dass das Glas (ähnlich wie bei manchen Tafelglaswannen) durch eine tiefgelegene Oeffnung in der Scheidewand zwischen beiden Wannentheilen abfliessen kann, so wird bei genügender Grösse des Schmelzraumes ein lauteres Glas entstehen.

Hochofenschlacke empfiehlt F. Büttgenbach (Bergh. Zg. 1895, 231) beim Anblasen und Ausblasen eines Hochofens zu verwenden, sowie bei Versetzungen.

Magnesia und Schwefel in Hochofenschlacken. Landis (Transact. 1894, Oct.) kritisirt die Angabe von Firmstone (J. 1894, 184). Derselbe hält aber seine Angaben aufrecht (Bergh. Zg. 1895, 140).

Magnesia in Hochofenschlacken befördert nach Elbers (Eng. Min. 59, Nr. 3) die Aufnahme des Schwefels, besonders aber bei gleichzeitigem Kalkgehalt.

Zur Gewinnung von Jod aus Hochofengasen will P. Gredt (D. R. P. Nr. 83070) den Staub möglichst vollkommen gewinnen. Entweder bewegen sich die Gichtgase abwechselnd in fallender und steigender Richtung, oder sie ziehen in wagrechter Richtung abwechselnd hin und her. In beiden Fällen ist dem Kanalsystem in seiner

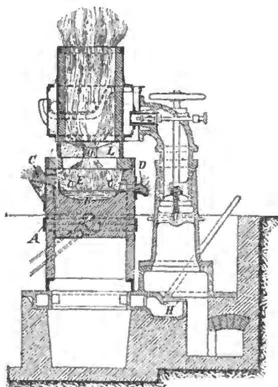
gesammten Längenausdehnung eine solche lichte Weite im Verhältniss zum Gichtaustritt gegeben, dass die Strömungsgeschwindigkeit der Gichtgase innerhalb des Kanalsystems auf ein solches Maass herabsinkt, dass ein die Ausscheidung der Staubmassen herbeiführendes Fallmoment entstehen kann. Gredt hat gefunden, dass bei einer Höhe bezw. Länge der Einzelschenkel des Kanalsystems von etwa 20 bis 25 m eine lichte Weite von etwa 2,5 bis 3 m ein in jeder Richtung zufriedenstellendes Ergebniss hat. Auf die Beschreibung des Apparates sei verwiesen (Z. angew. 1895, *636). — Nach Arth (Dingl. 296, 24) enthielt ein so erhaltener Abdampfrückstand vom Waschwasser neben 11 Proc. unlöslichen Bestandtheilen ($CaCO_3$, FeS, Kohle, Thon) 1,43 Proc. Jod, 45,94 Chlor, 13,12 Kalium und 4,62 Calcium.

c) *Eisengiesserei.*

Verfahren zur Herstellung von Hartguss besteht nach E. Peipers & Cp. (D. R. P. Nr. 79 523) darin, dass die Schalen mit einer so schwachen Schicht Formmaterial ausgefüttert sind, dass die abschreckende Wirkung der Schalen verbleibt, während die Luftabführung aus dem Formmaterial in dünne, im Innern der Schale angebrachte Längseinschnitte gelegt wird.

Zur Herstellung von Weichguss in Schalen werden nach H. Jindrich und L. Nirschy (D. R. P. Nr. 81 172) die mit dem flüssigen Eisen in Berührung kommenden Formwandungen ganz oder nur an den Stellen, wo das Gussstück leicht bearbeitet werden soll, mit einem Gemenge von etwa 80 Proc. Mennige und etwa 20 Proc. Kaolin, welches mit Wasser versetzt ist, angestrichen.

Fig. 35.



Schmelzofen von A. Piat (D. R. P. Nr. 82 693). An Stelle des Tiegels im Pat. 53 943 ist in diesem Ofen oben im unteren Ofentheile *A* (Fig. 35) ein Behälter *B* angebracht, der mit Ausgussschnabel *C*, Schlackenloch *D* und Windöffnungen *E* versehen ist. Derselbe ist unmittelbar unter dem Abflussloch *O* des Zwischenbodens *L* des den Aufsatz bildenden Kupolofens angeordnet, um aus diesem das Metall in den Behälter *B* einfliessen zu lassen.

Sandform für Metallguss von Gebr. Kuhlmann (D. R. P. Nr. 77 493). Zur Erzielung dichter

und blasenfreier Güsse wird der Sand hart gebrannt, fein zertheilt und dann mit in Wasser aufgelöstem Salmiak vermischt, um bei der Berührung mit dem flüssigen Metall die Bildung einer isolirenden Schicht aus Wasserdampf und Chlorammonium zu veranlassen, welche ein Vermischen bez. Verschmelzen des Metalles mit dem Formsand verhindert und eine glatte reine Metalloberfläche liefert. — Formmaschine von A. Murray und W. Fairweather (D. R. P. Nr. 82 683).

Eisenguss. F. Bleichsteiner (Oesterr. Bergh. 1895, 516) theilt die verschiedenen Arten der Gusswaaren in I. Eisenguss und II. Flusseisen- und Stahlguss. Eisenguss zerfällt in: 1. Grauguss, 2. Hartguss und 3. getemperten Guss. 1. Grauguss. Zur Herstellung von Gussstücken dieser Art eignet sich nur graues Roheisen, welches in Folge seiner chemischen Zusammensetzung die Fähigkeit hat, die Formen vollkommen auszufüllen und während des Erkaltens nicht abzuschrecken und zu zerspringen. Diese Gusswaaren werden entweder direct aus dem vom Hochofen abgestochenen grauen Roheisen gegossen oder nach dem Umschmelzen desselben hergestellt. In der Regel muss jenes Roheisen, welches sich als Giessereiroheisen zum Umschmelzen eignen soll, tiefgrau sein. — Es ist ein Hochofenbetrieb, bei welchem direct Gusswaaren erzeugt werden sollen, nicht überall mit Vortheil einzuführen, während man für Giessereizwecke und für secundären Guss durch Gattirung der Erze in der Regel ganz gut taugliches Roheisen erzeugen kann. Eine merkwürdige Eigenschaft mancher Gusswaaren liegt darin, starken Temperaturwechsel bei raschen Abkühlungen zu ertragen ohne zu springen. So zeichnet sich der Werfner Coquillenguss durch eine ganz besondere Dauerhaftigkeit aus, während es nur selten gelingt, durch Umschmelzen von Roheisen ebenso dauerhaften Guss zu erzeugen, ungeachtet die genauen Analysen des Werfner Coquillenroheisens bekannt sind:

C 3,279, Si 1,593, Mn 1,183 und P 0,062 Proc.

Der Phosphorgehalt im Roheisen macht bekanntlich das Eisen sehr dünnflüssig; wenn dabei der Gehalt an Silicium und an graphitischem Kohlenstoff sehr gering ist, ferner das Eisen kein Mangan enthält, so erhält man direct vom Hochofen sehr brauchbaren Handelsguss, selbst wenn nicht unbedeutende Mengen Schwefel oder Kupfer im Roheisen enthalten wären.

Die in einer Kupolofengiesserei erreichbaren Erfolge sind so zu regeln, dass sich bei 100 k Gusswaaren der Koksverbrauch auf 5 bis 8 k, der Schmelzverlust auf 3 bis 4 Proc. bei einer Production von 1000 t für 1 Kupolofenzustellung reducirt. Auch soll mit Heisswind und starken Gebläsen gearbeitet werden, weil dann die Roheisengattirung weit mehr Altroheisen vertragen kann und man wenig oder gar kein tiefgraues englisches Roheisen Marke I oder anderes hochwerthiges Roheisen benöthigt. Man kann in dieser Weise 1 t Gusswaare wesentlich billiger herstellen.

2. Hartguss aus Roheisen. Gussstücke, welche gegen stärkere Abnutzung ausreichenden Widerstand leisten sollen, stellt man schon seit

mehr als 50 Jahren als sogen. Hart- oder Schalenguss her. Um diesen zu erhalten, wird bekanntlich jener Theil, der hart sein soll, in eine Eisengussform (Schale) gegossen, wodurch die Oberfläche rasch abgekühlt und das Eisen daselbst weiss oder halbirt wird. Man verwendet für manche Gegenstände auch vollkommen weissstrahligen Guss, welcher aber so spröde ist, dass derselbe für Stücke unverwendbar wäre, die Stösse oder Erschütterungen aushalten müssen; dagegen findet aber beispielsweise dieser Guss für Hartwalzen bei den Getreidewalzmühlen, bei welchen Druck weniger als Reibung in Betracht kommt, die vortheilhafteste Verwendung. Am gebräuchlichsten ist jener, bei welchem je nach der Stärke des Gusses der Rand nur auf 10 bis 15 mm, manchmal 20 mm nach innen weiss (hart) ist und dann allmählich weich, d. i. grau wird. Es ist im Allgemeinen nicht schwierig, Schalenguss für verschiedene Gussstücke herzustellen; allein sicher und vollkommen gleichmässig hart sind z. B. Hartgusswalzen für Blechfabrikation von keiner einzigen Giesserei herzustellen. Die berühmteste Hartgusswalzengiesserei ist in West Broomich bei Birmingham. Das mit kaltem Wind erblasene Roheisen wird daselbst gut gattirt und in Flammöfen, worin das Roheisen behufs Entgasung bei hoher Temperatur durch mehrere Stunden vollständig flüssig gehalten wird, umgeschmolzen. — Man kennt die chemische Zusammensetzung des besten Hartgussroheisens (S höchstens 0,8 bis 1,2 Proc., Mn höchstens 1,8, C wenigstens 3,8 und P höchstens 0,14 Proc.; bei weniger als 0,7 Proc. Si schreckt sich das Eisen zu sehr ab und ist unverwendbar) und dennoch gelingt der Guss bei den besten und vollkommensten Kühlvorrichtungen nicht immer, sobald man mit starken Dimensionen rechnen muss. Oft sind es Sprünge in der Oberfläche, oft ist es ungleiche Härte, oft ein sehr sprödes Material, welche veranlassen, dass der Guss beim Gebrauche in ganz kleinen Stücken ausbröckelt, weshalb die Oberfläche der Walze sehr häufig polirt werden muss. Diese Uebelstände mehren sich bis zur baldigen Unbrauchbarkeit. Ja, es ist bekannt, dass manche Giessereien eine Zeit lang sehr gute Hartwalzen herstellten, dass ihnen aber ein anderes Mal wieder, ohne dass die Ursache bekannt wird, dies gar nicht gelingen will. Ob nun, wie von vielen Seiten angenommen wird, der Hitzegrad und die Art und Weise des Einschmelzens des Roheisens (ob Flamm- oder Kupolöfen) die Hauptursache ist oder nicht, ist fraglich, doch lassen sich Hartgusswalzen leichter aus dem Flammofen herstellen, weil, wie die Analysen von guten Hartgusswalzen zeigen, der Siliciumgehalt im Roheisen bei hohem chemisch gebundenem Kohlenstoffgehalt gering sein soll.

3. G e t e m p e r t e r o d e r s c h m i e d b a r e r G u s s ist eigentlich ein billiger Ersatz für eine Unmasse kleiner Schmiedestücke, die je nach dem Zwecke aus Schweisseisen, Flusseisen oder Stahl geschmiedet werden sollten. Heute weiss man, das tiefgraues Roheisen für diesen Zweck das Beste ist; dasselbe soll möglichst wenig Mangan und einen geringen Siliciumgehalt besitzen, muss jedoch je nach der Stärke des Gusses gattirt werden; der Guss selbst muss sehr feinkörnig und absolut dicht

sein. Mit Aluminiumzusätzen gelingen diese Güsse in der Regel am besten. Die Empfindlichkeit der Gattirung ist wohl durch den zarten Guss (Schlüssel, Beschläge, Thürklinken, Knöpfe, Hacken, Scheeren, Messer, Zangen u. s. w.) begründet. Das Tempern, sowie das Ausglühen mit vielerlei Geheimmitteln misslingt stets, wenn das Roheisen nicht passend gewählt wird. Die Waaren werden mittels Formmaschinen eingeformt und mechanisch geputzt (gescheuert), was den billigen Preis dieser Surrogate für Schmiedestücke bedingt. In den letzten Jahren hat man eine Art gemischten Gusses erzeugt, indem man Roheisen mit Stahlabfällen im Kupolofen schmilzt, welchem man mit Unrecht den Namen „Stahlguss" gibt. Auch dieser Guss entbehrt der hohen Festigkeit und Zähigkeit des Flusseisengusses. Der getemperte Guss gewinnt bei der mannigfaltigen Verwendung für kleinere Gegenstände aus Eisen in Folge seiner Billigkeit sehr an Ausdehnung. In Remscheid und Solingen wird diese Art des Giessereibetriebes in einem grossartigen Maassstabe ausgeführt.

II. Flusseisen- und Stahlguss. Man kann heute nahezu chemisch reines Eisen im basischen Martinofen erzeugen und auch dieses weiche Flusseisen in ein hartes und dabei zähes Material verwandeln, indem man es mit Kohlenstoff (Darby-Process) verbindet; merkwürdiger Weise sind aber die Eigenschaften des reinen Flussstahles, welcher nur in Verbindung und Legirung mit Kohlenstoff, aber frei von fremden Beimischungen ist, nicht derartige, dass er für viele Zwecke tauglich wäre. Ja man kommt zur Ueberzeugung, dass sich in der Praxis Stahlsorten ausgezeichnet bewähren, welche weit entfernt von einer reinen Kohlenstoff-Verbindung oder -Legirung mit chemisch reinem Eisen sind. Für sehr viele Fälle vermag man heute das passendste Flusseisen oder Stahlmaterial zu erzeugen, ja man kann dem Materiale bis 100 k Festigkeit bei 25 bis 30 Proc. Dehnung geben; allein für manche Eigenschaften kann man in vielen Fällen keine theoretische Begründung finden. So ist es bekannt, dass phosphorhaltiges Stabeisen (Schweisseisen) mit 0,2 bis 0,3 Phosphor sehr leicht und gut schweissbar ist und sich in der Hitze gut bearbeiten lässt, während man von Stahl mit mehr als 0,15 Proc. Phosphor dies nicht erwarten darf. Für Werkzeugstahl eignet sich Tiegelgussstahl, aus cementirtem Herdfrischstahl dargestellt, während für Spiral- und Tragfedern wieder der Puddelstahl als Material für den Tiegelflussstahl als unvergleichlich besser vorzuziehen ist. Für Schmiedwerkzeuge wird heute noch sehr gerne doppelt gegärbter Herdfrischstahl als das Beste gewählt. — Oft hört man sagen, Porenfreiheit geht über Verdichtung, und doch bewähren sich jene Stahlschienen besser, welche aus grossen Ingots gewalzt werden. — Wird Flusseisen gezogen, wie dies beim Draht geschieht, so nimmt die Festigkeit ganz gewaltig zu, steigt von 40 gegen 100 k. Die Dehnung bleibt weit zurück, der Draht wird spröde. — Man kennt die Veränderungen, die der Glühprocess hervorbringt, weiss aber nicht, weshalb die Zähigkeit des Stahlgusses hierbei so gewaltig steigt. — Versuche haben den Beweis geliefert, dass gegossenes Flusseisen gleiche Eigenschaften hat wie geschmiedetes oder

gewalztes Flusseisen. Es ist sicherlich für den Constructeur angenehm, mit einer absoluten Festigkeit von 40 k bei einer Dehnung von 15 bis 20 Proc. und doppelt so hoher Contraction rechnen zu können. Ja man kann beim Stahlguss die Festigkeit auf 70 bis 80 k bringen und für dieses härtere Material Porenfreiheit garantiren, die Dehnung wird noch 10 Proc. betragen. — Durch das Glühen wird jede Spannung im Gusse benommen. — Bekanntlich ist das Schwindmaass des Stahles ein höheres (1 : 50) als das des Eisens. Dieses bedeutende Schwinden bedingt ein Saugen überall dort, wo starke Dimensionen in schwächere übergehen oder umgekehrt, und wenn man sich auch mit den Aufgüssen an den Gussstücken etwas helfen kann, so sollten die Constructeure ein ganz besonderes Augenmerk darauf legen, scharfe Uebergänge der Stärken zu vermeiden. Die hohen Festigkeiten werden mit der Zeit überhaupt der Construction eine andere Richtung geben; man wird durch Aussparungen eine gleichmässige Stärkevertheilung ohne Materialverschwendung anwenden können. — Wegen der Eigenschaft des Stahlgusses, rasch zu erstarren, ist es nicht leicht möglich, fehlerlosen Stahlguss unter 10 mm Stärke zu giessen, worin ein empfindliches Hinderniss für die Constructeure liegt. Wandflächen, welche sich über 1 qm erstrecken, sollte man nicht unter 25 mm, jene unter 1 qm nicht unter 20 mm Stärke ausführen und lieber, statt Material zu sparen, das Material den Flanschen, Stopfbüchsen und Verstärkungsrippen entnehmen, da der hohen Festigkeit und Zähigkeit wegen bei dieser Dicke das Material an Homogenität gewinnt. Das Hohlgiessen, z. B. von Stopfbüchsen, kleineren Cylindern, das Eingiessen von Schrauben- oder Nietlöchern soll man in Stahlguss unterlassen, weil die Kerne, die in die flüssige Stahlmasse kommen, die Veranlassung zur Porosität geben. Der Flusseisen- und Stahlguss aus Bessemer- bez. Tiegelstahl konnte anfänglich als Maschinenguss nicht eingeführt werden, weil er in der Regel nicht weich genug hergestellt werden konnte. Man lernte jedoch sehr bald die Wirkung des Ausglühens kennen, womit vorzügliche Resultate erzielt wurden und daraufhin entstanden die Stahlgiessereien. Anfangs sah man den sauren Martinofen als den geeignetsten für die Herstellung von Flusseisen- und Stahlgusswaaren an; als man aber erkannte, wie weit man im basischen Martinofen thatsächlich mit der Entphosphorung gehen kann, so überflügelte der basische Ofen nicht blos den sauren, sondern bei sehr schweren Güssen auch den Tiegel.

Hartguss. Nach G. Wirth (Dingl. 297, 1) soll das zu verwendende Roheisen untersucht werden durch chemische Analyse und durch Probeschmelzen. Es ertheilt Silicium dem Eisen eine grössere Dünnflüssigkeit im geschmolzenen Zustande, vermindert aber die Festigkeit und die Geneigtheit in der Coquille abzuschrecken; Mangangehalt vergrössert die Schwindung und die erforderliche Schmelztemperatur, hat jedoch bei geringem Siliciumgehalte eine grössere Härte zur Folge, da er die Bildung von weissstrahligem Eisen bez. die Bindung des Kohlenstoffgehaltes begünstigt. Während bei überwiegender Anwesen-

heit von Silicium gegenüber Mangan ein mehr graphitreicheres, also graukörnigeres Product entsteht, wird durch Ueberschuss an Mangan die Härtungsfähigkeit bedeutend erhöht. Hierzu tritt noch der Einfluss der rascheren oder langsameren Abkühlung und die Temperatur des zu vergiessenden Eisens; manganärmeres wird nämlich bei rascher Abkühlung eine geringere Graphitbildung zeigen als ein siliciumreicheres, und bei einem bestimmten Gehalte dieser beiden Beimengungen, deren Verhältniss aber nicht stabil ist, lässt sich bei verzögerter Abkühlung Grauguss, bei rascher Abkühlung weissstrahliges Eisen bilden. Die mit dem Mangangehalte steigende Schwindung hat gern Risse und Sprünge zur Folge. Schwefel befördert die Bildung von weissstrahligem Eisen und erniedrigt die Schmelztemperatur, aber schon ein Gehalt von 0,07 Proc. macht das Eisen dickflüssig, so dass es keine reinen Abgüsse gibt. Phosphorhaltiges Eisen hat wie Silicium grössere Leichtflüssigkeit zur Folge, es schmilzt auch bei niedriger Temperatur und wirkt ähnlich wie Mangan, dem es auch im sonstigen Verhalten gleicht, günstig auf die Bildung von gebundenem Kohlenstoff. Phosphorgehalt über eine gewisse Grenze ist nicht erwünscht, weil er dann die Festigkeit mindert. Kupfer, Nickel, Chrom, Zink, Blei u. s. w. sind als Beimengungen des Roheisens, welches zur Darstellung von Hartguss dienen soll, nicht gern gesehen. Von hervorragendem Einflusse sind die Wechselbeziehungen zwischen Silicium und Mangan; man wird aber nur einem solchen Roheisen den Vorzug geben, welches mit geringstem Mangangehalt die bez. grösste Härte und Hartkrustentiefe bei entsprechender Festigkeit ergibt. Auch soll das Roheisen möglichst wenig schwinden und keine Gase abgeben. Diesbezüglich werden die Holzkohlenroheisen den mit Koks erblasenen Roheisensorten vorgezogen; erstere haben allgemein ein dichteres Gefüge und eine grössere Festigkeit, die Analysen zeigen ihre reinere Zusammensetzung und in der Regel geringere Gehalte an Silicium, Mangan und Schwefel, obgleich auch Koksroheisen in ganz geeigneten Qualitäten vielfach für Walzenguss verwendet wird. Im Aussehen gibt man einem Roheisen mit mittelgrossem Korn, dunkelglänzender grauer Farbe, engem dichtem Gefüge und scharf befühlbarem Bruche den Vorzug. Ein Vergleich der chemischen Analysen der bekanntesten Roheisensorten für Hartgusszwecke zeigt, wie sehr verschieden die Zusammensetzung in den einzelnen Beimengungen ist: siehe Tabelle S. 169.

Hat man sich durch die Analyse des Roheisens überzeugt, dass schädliche Einflüsse durch Beimengungen nicht vorauszusetzen sind, so schreitet man zu einer Probeschmelzung, der vortheilhaft Untersuchungen über die Bruchfestigkeit und Elasticität, sowie über die Härtungsfähigkeit angeschlossen werden. Zur Vornahme von Schmelzproben muss um so mehr gerathen werden, als durch den Schmelzprocess einschneidende Aenderungen in der Qualität des Gussmaterials zu Tage treten können, die andernfalls nicht controlirbar wären. Selbst wenn sich das Material auch an verschiedenen Stellen bewährte, kommt es oft vor, dass abweichende Behandlungsweise oder sonstige örtliche Zufällig-

Roheisenmarke	Procentgehalte						
	C		Si	Mn	P	S	Sonstig.
	gebunden	graphitisch					
Schwedisches Holzkohlenroheisen [1])							
Marke O weiss	3,25	—	0,21	0,18	0,067	0,01	—
" " grau	0,70	3,57	1,26	0,10	0,06	0,015	—
" ABS weiss	4,20	—	0,26	0,20	0,044	0,003	—
" " weiss halbirt . .	2,00	2,23	0,33	0,25	0,05	0,01	—
" " grau	0,30	4,00	0,64	0,23	0,05	0,006	—
" OO grau	0,55	3.20	0,97	0,54	0,035	0,015	—
Cöln-Müsener Holzkohlenroheisen							
dunkelgrau	3,50		3,00	0,50	0,20	Spur	Spuren von Cu
hellgrau	3,65		1,50	0,45	0,20	"	
weiss halbirt	3,50		0,75	0,25	0,20	"	
weiss	3,50		0,20	0,25	0,20	"	
Cöln-Müsener Koksroheisen							
grau	4,00		3,00	0,70	0,20	0,03	
Achthaler Holzkohlenroheisen							
grau	0,07	2,60	1,48	Spur	0,69	0,01	—
weiss halbirt	2,35	2,56	0,68	"	0,65	0,07	—
weiss	3,18	0,19	0,26	"	0,54	0,023	—
Edelsbacher Holzkohlenroheisen							
grau	3,96		1,02	1,13	0,042	0,025	Cu 0,016
Löllinger Holzkohlenroheisen							
grau halbirt	3,982		0,723	2,872	0,076	0,018	—
Turracher Holzkohlenroheisen							
grau	0,551	3,006	2,278	1,831	Spur	Spur	—
Trofaiacher Holzkohlenroheisen							
weiss	2,563	1,178	0,147	1,607	"	0,028	—

1) Die Analysen der schwedischen Holzkohlenroheisen wurden von der Firma L. Possehl & Co. in Lübeck geliefert.

keiten Modificationen ergeben, an die vorher Niemand denkt. Das Verhalten beim Schmelzen, im geschmolzenen Zustande, beim Ausgiessen, beim Schwinden und als fertiger Gusstheil lassen erst zusammengenommen ein endgültiges Urtheil zu. Untersuchungen über die Festigkeit und Biegung gewähren weitere schätzenswerthe Anhaltspunkte über die Qualität der verwendeten Eisensorten oder Eisenmischungen und gestatten eine Controle über die fortlaufende Gleichheit des Materials, die zu erhalten im Giessereiwesen überhaupt sehr wichtig ist.

Eisenguss besprechen Th. D. West und W. J. Keep (Z. Ingen. 1895, 1406).

Herstellung von Hartgussrädern. In Amerika verwendet man Holzkohlenroheisen allein oder unter Beimengung von Koksroheisen sowie Eisen- und Stahlabfällen. Nach Freson (Stahleisen 1895, 1050) dürfen die besten amerikanischen Laufräder höchstens 0,50 Proc. Mangan enthalten. In Wirklichkeit enthalten Räder, die sich gut bewährt haben, nur 0,44 Proc., ja in einem Falle sogar nur 0,13 Proc. Mangan. Der Siliciumgehalt beträgt 0,5 bis 0,7 Proc. und der Phosphorgehalt etwa 0,3 bis 0,4 Proc. Die Chicago Milwaukee St. Paul Rail Road Works verwenden zur Herstellung von Hartgussrädern für einen Satz von 1000 k 200 k Salisbury-Roheisen Nr. 3 und 800 k alte Hartgussräder. Das genannte Roheisen besitzt folgende Zusammensetzung:

Graphit	geb. Kohlenstoff	Silicium	Phosphor	Schwefel
3,70	0,90	1,73	0,24	0,08

Die Hartgussräder dagegen enthalten:

	Graphit	geb. Kohlenstoff	Silicium	Phosphor	Schwefel
an der gehärteten Oberfläche	0,16	3,75	0,54	0,33	0,10
im ungehärteten Kern . .	2,55	1,40	0,60	0,37	0,35

Herstellung kleiner Flusseisenblöcke nach R. Smith-Casson (Stahleisen 1895, 863).

Die Verdrängung von Kohle durch Bor und Silicium in Gusseisen während des Schmelzens. H. Moisson (C. r. 119, Nr. 26) erhitzte Eisen, welches 3,8 Proc. Kohlenstoff und 0,5 Proc. Schlacke enthielt, mit Bor bis zum Schmelzen. Der nach dem Erhitzen erhaltene Metallregulus war gelblich gefärbt, auf der Oberfläche zeigten sich lange, krystallisirte Prismen. Das Metall war von einer Graphitschicht umgeben, ein Zeichen, dass der Kohlenstoff thatsächlich durch das Bor verdrängt war. Auch die Analyse bestätigte dieses; sie ergab 8 bis 9 Proc. Bor, aber nur 0,27 Proc. Kohlenstoff. Statt des Bors wurde auch Silicium angewandt; auch hier verdrängt das Silicium den Kohlenstoff, welch letzterer sich wieder als Graphit ausscheidet.

Einfluss von Aluminium auf den Kohlenstoffgehalt des Roheisens untersuchte T. W. Hogg (Iron 1894, 104). Für die Versuche wurde ein graues und ein weisses schwedisches Roheisen von nachstehender Zusammensetzung benutzt:

	Grau	Weiss
Graphit	3,75	0,40
Gebundener Kohlenstoff	0,58	3,27
Gesammt-Kohlenstoff	4,33	3,67
Mangan	0,22	0,11
Silicium	0,70	0,48
Schwefel	0,005	0,01
Phosphor	0,038	0,065

Das Roheisen wurde in Tiegeln, das Aluminium für sich geschmolzen (mit alleiniger Ausnahme der Versuche mit Zusatz von nur 1 Proc. Aluminium) und das flüssige Roheisen zum Aluminium gegossen; dann goss man die Mischung zurück in den Tiegel und wiederholte diese Arbeit zweimal. Schliesslich goss man die fertige Legirung zur Hälfte in eine eiserne Form, zur anderen Hälfte in eine Sandform, um sie theils rasch, theils langsam abkühlen zu lassen. Das Gewicht jedes Einsatzes betrug etwa 30 k, die Abgüsse waren Stäbe von 76 mm im Quadrat. Die chemische Untersuchung ergab:

a) Graues Roheisen.

		Kohlenstoff			Silicium	Mangan	Aluminium
		Graphit	Gebunden	Zusammen			
Ursprüngl. Zusammensetzung, langsam abgekühlt		3,75	0,58	4,33	0,70	0,22	0,00
Ohne Aluminium geschmolzen	rasch abgekühlt	0,37	3,81	4,18	0,75	0,28	0,00
	langsam „	2,33	1,85	—	0,75	—	0,00
Mit 1 Proc. „ „	rasch „	3,34	0,81	4,16	0,75	—	0,85
	langsam „	3,22	0,93	—	0,75	—	—
„ 2 „ „ „	rasch „	3,06	1,12	4,18	0,62	—	1,92
	langsam „	2,77	1,41	—	0,67	—	—
„ 4 „ „ „	rasch „	2,68	1,33	4,01	0,69	0,20	3,86
	langsam „	1,67	2,34	4,07	0,62	—	—
„ 8 „ „ „	rasch „	1.77	2,03	3,80	0,70	—	8,15
	langsam „	1,58	2,22	—	0,70	—	—
„ 12 „ „ „	rasch „	0,22	3,22	3,44	0,62	0,20	11,85
	langsam „	0,22	3,22	—	0,62	—	—

b) Weisses Roheisen.

		Graphit	Gebunden	Zusammen	Silicium	Mangan	Aluminium
Ursprüngl. Zusammensetzung, langsam abgekühlt		0,40	3,27	3,67	0,48	0,11	0,00
Ohne Aluminium geschmolzen	rasch abgekühlt	0,25	3,37	3,62	0,45	—	0,00
	langsam „	0,67	2,95	—	0,45	—	0,00
Mit 1 Proc. „ „	rasch „	3,54	0,08	3,62	0,50	0,16	0,92
	langsam „	3,48	0,14	—	0,50	—	—
„ 4 „ „ „	rasch „	2,25	1,33	3,58	0,42	—	4,05
	langsam „	2,05	1,53	3,58	0,42	—	—
„ 12 „ „ „	rasch „	0,16	3,09	3,25	0,40	0,15	12,20
	langsam „	0,16	3,09	—	0,40	—	—

Um den Sättigungsgrad eines aluminiumreichen Eisens für Kohlenstoff zu ermitteln, schmolz Hogg Aluminiumeisen mit 18 Proc. Aluminium längere Zeit in Berührung mit einem Ueberschuss von Holzkohlen; die Untersuchung ergab alsdann:

Gebundene Kohle . . .	2,94 Proc.
Graphit	0,21 „
Aluminium	17,70 „
Mangan	0,40 „
Silicium	0,45 „
Schwefel	Spur
Phosphor	0,03 „

Siliciumeisen mit 18 Proc. Silicium würde kaum mehr als 1,5 Proc. Kohlenstoff enthalten haben; hieraus schliesst Hoog, dass Aluminium weniger stark als die gleiche Menge Silicium das Sättigungsvermögen des Eisens für Kohlenstoff vermindere. Das geschmolzene Metall entliess eine reichliche Menge Gas, und nach dem Erstarren war es mit Gasblasen durchsetzt. Zur Prüfung, welchen Einfluss ein höherer Mangangehalt auf das Verhalten des Kohlenstoffs im aluminiumhaltigen Eisen ausübt, wurde ein Aluminiumeisen mit 4 Proc. Aluminium theils für sich allein, theils mit einem reichlichen Manganzusatz umgeschmolzen und in eiserne und in Sandformen ausgegossen; die Zusammensetzung war folgende:

		Kohlenstoff		Silicium	Mangan	Aluminium
		Graphit	Gebunden			
Ursprüngl. Zusammensetzung	rasch abgekühlt	2,68	1,33	0,69	0,20	3,86
	langsam „	1,67	2,34	0,62	—	—
Ohne Zusatz umgeschmolzen	rasch „	2,79	1,19	0,80	—	2,15
	langsam „	3,01	0,97	0,80	—	—
Mit 16 Proc. Mangan umgesch.	rasch „	2,28	1,89	1,08	15,80	2,92
	langsam „	0,77	3,40	1,08	15,80	—

Endlich wurde auch ein Versuch mit Zusatz von Aluminium zu sehr siliciumreichem Eisen gemacht, wobei sich Folgendes ergab:

		Kohlenstoff		Silicium	Mangan	Aluminium
		Graphit	Gebunden			
Ursprüngliche Zusammensetzung		2,05	0,19	9,47	3,56	0,00
Mit 4 Proc. Aluminium umgesch.	rasch abgekühlt	2,08	0,00	7,80	2,94	3,70
	langsam „	1,67	0,41	—	—	—

Die langsam abgekühlte Probe war stark blasig und in den Hohlräumen waren Graphitblätter abgelagert; die rasch abgekühlte Probe war dicht. Der Einfluss des Aluminiumzusatzes auf die Form des Kohlenstoffgehalts ist im Wesentlichen derselbe wie bei den Proben mit niedrigem Siliciumgehalt. A. Ledebur (Stahleisen 1895, 409) erwähnt, dass alle rasch abgekühlten Proben trotz des gefundenen höheren Graphitgehalts

ein bedeutend feinkörnigeres Gefüge besassen, als die langsam abgekühlten mit geringerem Graphitgehalt.

Erfahrungen mit Flusseisen werden mitgetheilt (Z. Ingen. 1895, 1237). Nach Aeusserungen hervorragender Fachleute ist zwar als erwiesen anzunehmen, dass es jetzt nicht mehr gerechtfertigt ist, dem Flusseisen als Constructionsmaterial zu misstrauen; trotzdem bleiben noch manche Fragen auf diesem Gebiete zu beantworten und die Eigenschaften sowohl des Flusseisens gegenüber dem Schweisseisen als auch der nach der Art der Erzeugung zu unterscheidenden Flusseisensorten untereinander festzustellen. Insbesondere bezüglich des letzteren Punktes wäre es erwünscht, wenn bei allen Proben und Versuchen festgestellt würde, ob das Material basisch oder sauer, im Herdofen oder in der Birne erzeugt ist; denn sonst wird dem Flusseisen ganz allgemein auf die Rechnung geschrieben, was nur die eine oder die andere Sorte betrifft.

Abkühlungscurven von Gusseisen untersuchte Keep (Oesterr. Bergh. 1895, 614).

d) *Reinigung des Eisens, Stahl.*

Roheisenmischer empfiehlt Ph. Moulan (Rev. univ. 1894, 291), — desgl. Cooper (Oesterr. Bergh. 1895, 302). Die Beschickung der Mischer beginnt Sonntag Mitternacht; bis Montag 6 Uhr früh ist das Mischergefäss gefüllt und wird der Inhalt die ganze Woche hindurch, bis Samstag früh, zu welcher Zeit die Ausserbetriebsetzung beginnt, stets auf über 80 t erhalten. Sind keine Verbesserungen nöthig, so wird nach Ausguss des letzten Restes der Mischermund abgemauert und die Chargiröffnung mit feuerfestem Thon luftdicht abgeschlossen. Auf diese Weise ist es möglich, bis Sonntag Abend das Gefäss rothwarm zu erhalten. Es ist eine Hauptsache beim Betriebe, kalte Luft möglichst abzuhalten. — Bemerkt wird noch, dass der Verlust an Silicium im Mischer 0,02 Proc. nicht übersteigt; der Vortheil der Mischer ist, dass der Siliciumgehalt des Eisens ausgeglichen wird. Der niederste Siliciumgehalt ist 0,4 Proc., der höchste 1,0 bis $1^1/_4$ Proc. Die Mischung solch extremer Sorten wird ein Eisen ergeben, welches selten über 0,7 Proc. Silicium enthält.

Die Entschwefelung des Roheisens im Mischer bestätigt Foniakoff (Rev. univ. 1895, 40).

Puddelofen. Nach E. Bonehill (D. R. P. Nr. 77 683) sollen zum Betrieb der Puddelöfen Hochofengase benutzt werden. Um diese zu entzünden, wird Luft benutzt, die vorher in Regeneratoren erhitzt wird. Jeder Ofen ist ausserdem mit einem kleinen Herde versehen, um die Entzündung der Gastheilchen zu bewirken, die bei Berührung mit der heissen Luft sich nicht entzündet haben sollten. Diese Anlage wird dahin ergänzt, dass aus besonderen Gaserzeugern kommende Gase mitbenutzt werden, um etwa ungenügende Gasmengen aus dem Hochofen zu ergänzen und die Temperatur nach Wunsch zu regeln. Zum Verbrennen der Gase wird aus der Heisswindleitung des Hochofens kommende

heisse Luft benutzt, wodurch die Regeneratoren fortfallen. Nach ferneren Angaben von Bonehill (Stahleisen 1895, 395 u. 539) wird beim Abstich des Hochofens das weissglühende Roheisen in einen grossen Behälter geleitet, worin es mittels Gas flüssig gehalten wird. Aus diesem Behälter gelangt das flüssige Eisen je nach Bedarf in den Puddelofen, welcher ebenfalls mittels Gas geheizt wird. Man hatte Zweifel in die Möglichkeit des Verpuddelns von flüssigem Roheisen gesetzt. Es wurde behauptet, man würde keine Ofensohle herstellen können, welche der Hitze zu widerstehen fähig wäre, die in dem Ofen durch das immer im weissglühenden Zustande befindliche Eisen hervorgerufen wird, ohne dass eine Abkühlung eintritt. Die Versuche sind indessen schon monatelang fortgesetzt worden, ohne dass eine Ofensohle versagt hätte. Die Dauer des Puddelprocesses ist jetzt an Stelle von $1^1/_2$ Stunden, welche der alte Process etwa verlangte, nur 45 bis 50 Minuten. Der Abbrand im Ofen beträgt nach genau aufgestellten Angaben nur 6 bis 7 Proc. und der Verbrauch an Kohlen ist auf $^1/_4$ des früheren zurückgeführt. Bei Verarbeitung ganz gewöhnlichen Roheisens ist das nach dem neuen Verfahren erhaltene Eisen von einer bemerkenswerthen Qualität und einer absolut überlegenen Schönheit beim Walzen.

Verfahren zur Herstellung von Flusseisen nach dem basischen Flammofenprocess von E. Bertrand und O. Thiel (D. R. P. Nr. 80 275) besteht darin, dass man die verschiedenartigen Eisenmaterialien, aus welchen sich in der Regel eine Martincharge zusammensetzt, ihrer Natur bezw. chemischen Zusammensetzung nach in verschiedenen Oefen für sich behandelt, d. h. dieselben je nach Bedarf entkohlt, entsilicirt und entphosphort, um alsdann die so getrennt vorbereiteten Eisenmaterialien in einem Ofen zu vereinigen und die so zu einem Ganzen vereinigte Post in der üblichen Weise durch Zusätze fertig zu machen.

Um das Eisen ohne Schwierigkeit aus dem einen Ofen in den andern zu schaffen, ordnet man die Ofenherde derart in verschiedenen Höhenlagen an, dass das Eisen vermittels eingeschalteter Rinnen aus dem einen Ofen in den andern abgestochen und herabgelassen werden kann, bei welcher Gelegenheit man auch dann die aus dem Processe entstehenden kiesel- und phosphorsäurehaltigen Schlacken während des Herabfliessens von einem Ofen in den andern von dem Eisen vollkommen abscheidet. Durch diese Anordnung, die verschiedenartigen Eisenmassen in getrennten Ofenherden zu behandeln, ist man in die Lage gesetzt, die Abscheidung der verschiedenen Beimengungen des Eisens, wie Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel u. dgl., je nach Bedarf in der für das jeweilige Material günstigsten Weise für sich durchzuführen und dann die Schlacken von dem Metalle vollkommen zu trennen, so dass dieselben für die Weiterverarbeitung des Metalles in dem andern Ofen nicht mehr in Betracht kommen. (Z. angew. 1895, *274.)

Martinofenanlage der Illinois Steel Company wird beschrieben (Stahleisen 1895, 797).

Abfallschmelzen im Frischherd. Nach Jacobson (Oesterr. Bergh. 1895, 577) erfolgt das Schmelzen von Abfall zusammen mit Roheisen, indem man das Roheisen in den Herd zunächst über dem Gebläse legt und darüber das Abfalleisen. Dadurch kommt das Roheisen zuerst zum Schmelzen und geht auf die Herdsohle nieder, von wo es zum Gebläse emporgearbeitet wird und frischt. Der Abfall trägt zum Frischen bei, je nachdem er in zusammengesintertem, schweisswarmen Zustand auf den Boden kommt und da vom geschmolzenen Roheisen aufgelöst wird. Nach fortgesetztem Aufbrechen bilden sich nach und nach kleinere Frischstücke, welche am meisten halbgefrischtem Eisen gleichen. Während des Arbeitfortganges geht das Frischen auf gleiche Weise weiter und die Grösse der Frischstücke nimmt nun etwas zu, weil die bereits gebildeten Frischstücke unaufhörlich mit dem tropfenweise schmelzenden Roheisen in Berührung kommen, und dadurch „aufgerührt“ oder wieder in einen gewissen roheisenartigen Zustand versetzt werden. Die Ansammlung der gefrischten Masse wird dadurch dem Volum nach vermindert und kann nur durch die Berührung mit dem Gebläse und der Schlacke und durch stete Arbeit beibehalten werden, ohne in ihren Eigenschaften eine Verbesserung zu erleiden; sie verbleibt halbgefrischtes Eisen. Die Frischmassen, die von den Roheisentropfen allzu sehr angegriffen werden und durch das Gebläse, die Schlacke oder die Arbeit nicht den nöthigen Schutz erhalten, verwandeln sich wieder vollständig in rohes Eisen und gehen auf die Herdsohle nieder, um beim nächsten Aufbrechen dasselbe unvollständige Frischen zu erfahren wie vorher. Auf diese Weise geht das Frischen so lange fort, als Roheisen und Eisenabfall vorhanden ist. Das Endproduct ist ein halbgefrischtes Eisen, das man zusammen mit einem Theil überschüssigen Abfalles nun in der Luppe niederschmilzt. Dieses ganze Verfahren ist recht mangelhaft.

Zur Herstellung von Bessemerflusseisen wird nach J. Longhaye (D. R. P. Nr. 82 737) Thomasroheisen in basisch ausgekleideter Birne in bekannter Weise entphosphort, darauf unter Zurückhaltung der Schlacke in eine sauer ausgemauerte Birne übergegossen und mit phosphorarmen Roheisensorten, wie Bessemerroheisen, Ferrosilicium, Ferromangan oder Spiegeleisen, gemischt, um dem Metallbad den zum Bessemerprocess erforderlichen Gehalt an Silicium, Mangan und Kohlenstoff zuzuführen. Diese Zusätze können ganz oder theilweise in kaltem oder in vorgewärmtem oder in flüssigem Zustand beigegeben werden, am besten erst nach dem Uebergiessen, doch kann das auch vorher oder während des Uebergiessens ganz oder theilweise geschehen. Die Mischung wird wie gewöhnlich weiter geblasen. Je nach der Qualität, welche das Endproduct haben soll, kann der Luftstrom vor der beendeten Entkohlung unterbrochen werden, oder diese wird vollständig durchgeführt. Im letzteren Fall wird das Metallbad durch Zusatz der beim Bessemerprocess üblichen Reductions- und Härtemittel auf die gewünschte Härte gebracht. Der fertige Stahl wird in bekannter Weise ausgegossen und in Formen gefüllt.

Robert'sche Birne bespricht Laur (Oesterr. Bergh. 1895, 464). Der kleinste Apparat gestattet die Verarbeitung von 500 bis 2000 k Roheisen. Die elliptische Converterform besitzt eine ebene Seite, an welcher die Formen einmünden, welche stets in derselben wagrechten Linie, parallel zur Apparatachse, liegen. Durch einen Mechanismus erhält der Converter die schwingende Bewegung um seine Zapfen. Die wagrechten Formen bilden mit der ebenen Converterseite ungleiche Winkel; deren Weite wechselt mit der transversalen Durchschnittsform des Apparates, um dem Bade eine bebende Bewegung zu verleihen, welche die Metalltheile nach und nach unter die oxydirende Windwirkung bringt. Bei dieser Bewegung entsteht eine Stauung, welche eine zu lange Oxydation einer Schicht verhütet. Befindet sich das zu behandelnde Roheisen im Converter, so hebt man diesen, bis dasselbe an den Formen erscheint, und lässt das Gebläse an. Durch die Lufteinwirkung der verschieden geneigten Formen beginnt allmählich die bebende Bewegung. Zeigt sie sich durch Funken deutlich, so hebt man den Apparat nach und nach, wobei sich das Bad aber nicht wagrecht einstellt; seine Fläche neigt sich und nimmt eine geneigte Lage an. Die Metalltheile werden wiederholt der Wirkung des Gebläsewindes ausgesetzt; Schlacke und Gase trennen sich vom Metall, was die bebende Bewegung begünstigt. In Folge der Formenlage wirkt nur ein Theil der nahe der ständig erneuerten Badoberfläche eingeführten Luft auf den Kohlenstoff des Roheisens und wandelt ihn in Kohlenoxyd um. Dieses steigt im Apparat empor, trifft unmittelbar auf Luftüberschuss und bildet unter Wärmeentwickelung Kohlensäure. (Vgl. J. 1894, 210.)

Saniter's Entschwefelungsverfahren (J. 1894, 193) wurde auf der Gussstahlfabrik von Fr. Krupp mit Erfolg versucht (Stahleisen 1895, 616). Es wurde z. B. der Martinofen zunächst mit etwa 800 k Kalksteinen beschickt und darauf der metallische Einsatz gegeben, bestehend aus 5 t Luxemburger Puddelroheisen, 7 t Thomas-Feinblech-Abfällen; chemisch war der Einsatz folgendermaassen zusammengesetzt:

1,45 Proc. C 0,15 Proc. Si 0,43 Proc. Mn 0,80 Proc. P 0,12 Proc. S.

Nachdem das Roheisen und der Schrott vollständig geschmolzen waren, wurde eine Probe Nr. I genommen:

0,519 Proc. C 0,17 Proc. Mn 0,44 Proc. P 0,101 Proc. S.

Unmittelbar nach dieser Probeentnahme wurden etwa 200 k gebrannter Kalk gegeben und darauf 280 k Chlorcalcium zugesetzt. Nachdem diese Zusätze flüssig geworden und zwar nach einem Zeitraum von 50 Minuten seit dem Einschmelzen der Post bez. der Probeentnahme I, wurde die Probe Nr. II geschöpft:

0,452 Proc. C 0,20 Proc. Mn 0,32 Proc. P 0,044 Proc. S.

Darauf wurden nach und nach etwa 250 k gebrannter Kalk und 450 k Erz zugesetzt und wurde $3^3/_4$ Stunden nach der ersten Probenahme die Probe Nr. III genommen:

0,050 Proc. C 0,11 Proc. Mn 0,013 Proc. P 0,041 Proc. S.

Es wurde jetzt der Ferromangan-Zusatz gegeben und, nachdem dieser vollständig geschmolzen, das Metall abgestochen. Während des Giessens der einzelnen Blöcke wurde die Probe IV genommen:

0,031 Proc. C 0,33 Proc. Mn 0,024 Proc. P 0,046 Proc. S.

Auf 1200 k Kalksteine, 300 k Bilbaoerz, 280 k Chlorcalcium wurden ferner 10 t Luxemburger Roheisen gegeben mit folgender Analyse:

3,41 Proc. C 0,30 Proc. Si 0,34 Proc. Mn 1,70 Proc. P 0,270 Proc. S.

Nachdem das Roheisen vollständig geschmolzen und nachdem sich theilweise Schlacke gebildet hatte, wurde die Probe I geschöpft:

2,74 Proc. C 0,12 Proc. Mn 1,17 Proc. P 0,18 Proc. S.

Die Schlacke nach dieser Probeentnahme war noch sehr steif, es wurde deshalb nach Verlauf von einer Stunde, nachdem die Schlacke flüssig geworden war, die Probe II genommen:

2,29 Proc. C 0,28 Proc. Mn 0,98 Proc. P 0,064 Proc. S.

Es wurde jetzt die Schlacke abgezogen und zur Neubildung derselben Kalk und Erz gegeben. Nachdem sich eine frische Schlackendecke gebildet hatte, wurde Probe III genommen:

2,10 Proc. C 0,50 Proc. Mn 0,47 Proc. P 0,020 Proc. S.

Darauf wurden 140 k Chlorcalcium zugesetzt. Beim Beginn der Charge hatte sich am Abstich ein feiner Chlorcalciumdampf bemerkbar gemacht. Obwohl die Abstichöffnung nach Möglichkeit verdichtet worden war, konnte die Charge doch nicht länger als 9 Stunden im Ofen gelassen werden; es wurden derselben vielmehr 30 k Ferromangan zugesetzt und der Abstich vorgenommen. Beim Giessen wurde die Probe IV genommen (45 Minuten nach Probe III erfolgte der Abstich):

1,90 Proc. C 0,45 Proc. Mn 0,28 Proc. P 0,028 Proc. S.

Kohlung des Flusseisens nach J. Meyer (D. R. P. Nr. 80 340). Im Pat. 74 819 ist die Kohlung von Eisen auf die Anwendung von Ziegeln aus Kohle oder Koks einestheils und aus Kalk oder anderen alkalischen Erden oder Alkalien anderntheils, welche in die Giesspfanne dem flüssigen Metalle zugesetzt werden, beschränkt. Eine nicht vollständig gleiche, aber für gewisse Eisenarten und Kohlungsgrade ebenfalls vortheilhafte Wirkung wird erzielt, wenn die Mischung aus Kohle oder Koks mit Kalk oder anderen alkalischen Erden oder Alkalien auch in anderer als der Stückform der Ziegel, an deren Stelle man naturgemäss auch Kugeln, Kegel, Stangen u. dgl. mehr setzen könnte, nämlich in Pulverform, und zwar mit oder ohne Umhüllung angewendet wird. Ferner kann man in Bezug auf die Kohlung des Eisens eine andere und für manche Fälle vortheilhaftere Wirkung erzielen, wenn man die vorerwähnte Mischung, sei es in Stück-, sei es in Pulverform, statt in der Giesspfanne in der Bessemerbirne, im Flammofen oder in der Gussform einführt. (Vgl. J. 1895, 225.)

Die Kohlung des Flusseisens nach dem Düdelinger Verfahren untersuchte H. Wedding (Stahleisen 1895, 570). Die fertige Ziegelmasse bestand aus:

87,08 Proc. Anthracit,
9,41 „ Calciumcarbonat,
2,02 „ Calciumoxydhydrat,
0,09 „ Phosphorsäure (P_2O_5),
0,36 „ Eisenoxyd und Thonerde,
0,11 „ Magnesia,
1,12 „ Wasser, welches neben concentrirter Schwefelsäure entweicht.

Die bei der Kohlung entwickelten Gase wurden während des Gusses des Flusseisens mit oder ohne Zusatz von Aluminium, mit oder ohne Zusatz des Kohlungsmittels unter einer mit feuerfestem Material gefütterten Haube aufgefangen und in zwei mit Gummischlauch verbundenen Glasbehältern abgesperrt. Um sicher zu sein, dass die in der Gussform enthaltene Luft entfernt wurde, liess man die Gase nach Schluss des Sicherheitsventils zuvörderst eine Zeit lang durch die Auffangröhren streichen und schloss erst kurz vor der Füllung der Form ab. Die Gasanalyse ergab Volumprocente:

Nr.	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Wasserstoff	Stickstoff
1	2,2	33,6	—	40,8	23,4
2	0,2	11,4	12,0	61,9	14,5
3	1,8	11,2	—	66,3	20,4
4	2,0	—	11,2	3,4	83,4
5	0,4	6,6	—	78,3	14,7

Gas Nr. 1 war beim Guss eines Blocks ohne Zusatz von Aluminium und ohne Zusatz von Kohlungsmaterial erhalten; das Gas Nr. 2 beim Guss eines Blocks ohne Zusatz von Aluminium und unter Zusatz eines Kohlenziegelstücks, Nr. 3 beim Guss eines Blocks ohne Zusatz von Aluminium und unter Zusatz der doppelten Menge Kohlungsmaterial, wie bei 2. Das Gas Nr. 4 entstammt vom Guss eines Blocks mit Zusatz von 50 g Aluminium, aber ohne Zusatz von Kohlungsmaterial, das Gas Nr. 5 endlich vom Guss eines Blocks mit Zusatz von 200 g Aluminium und einem Kohlenziegelstück wie bei Nr. 2.

Denkt man den Rest in den Gasen aus den Güssen ohne Aluminiumzusatz mit Wasserstoff combinirt, so ergibt sich folgendes Bild, nachdem der in der Analyse Nr. 2 gefundene freie Sauerstoff abgezogen ist:

Nr.	Sauerstoffrest	Zugehörige Wasserstoffmenge	Wasserstoffrest
1	23,3	2,9	1,7
2	14,3	1.8	8,2
3	1,5	0,2	12,8

Dieser Wasserstoffrest muss aus dem Eisen stammen. Er nimmt mit der Menge des Kohlungsmaterials zu und beträgt verhältnissmässig

nur wenig in den Gasen aus dem ohne Kohlungsmaterial gegossenen Block.

Die Analysen des Flusseisens aus den Blöcken, bei deren Guss die Gase Nr. 1, 2 und 3 entnommen waren, ergaben folgende Zusammensetzung:

	1	2	3
Kohlenstoff	0,185	0,410	0,478
Silicium	0,003	0,004	0,005
Phosphor	0,048	0,116	0,090
Schwefel	0,035	0,043	0,037
Mangan	0,350	0.300	0,400
Kupfer	0,030	0,035	0,030
Kobalt und Nickel . .	0,070	0,080	0,071

Der gesammte Kohlenstoffgehalt der gelösten Ziegel muss sich theils in dem Eisen, theils in den Gasen befunden haben, da nichts in die Luft entweichen konnte. In dem Block, bei dessen Guss kein Kohlungsmaterial zugesetzt war, betrug der Kohlenstoff im Eisen, d. h. in dem Birneneisen der Giesspfanne, so viel wie im Block, also 0,185 k in 100 k Flusseisen; mithin sind in 100 k des Blocks 2 aus den Kohlungsziegeln 0,410 — 0,185 = 0,225 k und in 100 k des Blocks 3 aus den Kohlungsziegeln 0,478 — 0,185 = 0,293 k Kohlenstoff aufgenommen worden. In den Ziegeln sind 74,60 Proc. Kohlenstoff, mithin sind verbraucht zur Abgabe von 0,225 k Kohlenstoff = 0,30 k Ziegel und zur Abgabe von 0,293 k Kohlenstoff = 0,39 k Ziegel. Die Ziegel können 3,4 Proc. Wasserstoff abgeben, d. h. aus den Ziegeln können stammen bei den Gasen des Blocks Nr. 2 = 0,01 k, aus den Ziegeln bei den Gasen des Blocks Nr. 3 = 0,013 k Wasserstoff. In den Gasen ohne Kohlungsziegelzusatz waren in 100 k 4,6 k Wasserstoff; das Verhältniss des aus den 60 k schweren Blöcken entwickelten Wasserstoffs hätte, wenn der Wasserstoff nur aus dem Wasser der Ziegel entstanden wäre, = 4,6 : 4,601 : 4,613 = 1 : 1,002 : 1,003 sein müssen, das Verhältniss ist aber = 4,6 : 10,0 : 13,0 = 1 : 2,18 : 2,83, mithin ist aus dem Eisen durch das Kohlungsmaterial annähernd das Zwei- und Dreifache an Gas ausgetrieben worden gegenüber der Gasmenge, welche auch ohne Kohlungsmaterial aus dem Eisen durch einfache Abkühlung, zum Theil unter Blasenbildung, hinausgelangt. — Um festzustellen, dass das mechanische Umrühren durch die entwickelten Gase einen günstigen Einfluss auf die gleichartige Zusammensetzung der Flusseisenblöcke ausübe, wurden Blöcke der laufenden Darstellung und zwar einer (A), welcher ohne Zusatz von Kohlungsmaterial, und zwei (B und C), welche mit Zusatz von Kohlungsziegeln hergestellt waren, benutzt. Der Block A hatte 145 mm, der Block B ebensoviel, der Block C 210 mm im Quadrat. Die Analysen wurden von Pufahl ausgeführt (Ammoniumkupferchlorid-Methode und Verbrennung in Sauerstoff und Luft). Zuvörderst wurden nach Entfernung der Giesshaut auf 3 mm Bohrspäne am oberen Ende (unterhalb des verlorenen Kopfes), in der Mitte der Höhe und nahe dem Fussende genommen. Ein nennenswerther Unterschied im Kohlenstoffgehalt ergab sich nicht. Sodann

wurden ungefähr in der Mitte jedes Blocks an verschiedenen Stellen des Querschnitts Proben entnommen, und zwar eine (a) in der Achse des Blocks, eine (b) nahe (3 mm von) dem Rande und eine (c) in der Mitte zwischen beiden. Hier ergab sich allerdings ein Unterschied im Kohlenstoffgehalt, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	A	B	C
		Procent Kohlenstoff	
a	0,080	0,610	0,644
b	0.067	0,638	0,686
c	0,088	0,650	0,689

Auf den Kohlenstoffgehalt in der Achse der Blöcke = 100 bezogen, ergeben sich die folgenden Unterschiede:

	A	B	C
a	100	100	100
b	83,7	104,7	106,5
c	110	106,6	107

Hieraus ergibt sich, dass allerdings ein Unterschied im Kohlungsgrade an der schnell erstarrten Oberfläche und in der Mitte besteht, und dass als Regel bei den gekohlten Blöcken der Kohlenstoffgehalt nach dem Rande zunimmt, während der ungekohlte Block die Eigenthümlichkeit zeigt, dass zuerst nach dem Rande zu eine Abnahme, dann eine starke Zunahme an Kohlenstoff erfolgt. Aber es zeigt sich ferner, dass die Unterschiede bei dem ungekohlten Block erheblich stärker waren als bei dem gekohlten. — Das Düdelinger Kohlungsverfahren erfüllt demnach neben dem Ziele, den gewünschten Kohlenstoff ohne hohen Mangangehalt in das Eisen einzuführen, auch noch zwei weitere Aufgaben, das Flusseisen vor dem Erstarren blasenfrei und das Flusseisen durch die mechanische Umrührung gleichmässig zu machen. Ob der gleiche Zweck durch andere Stoffe ausser dem Gemisch von Kohle und Kalkhydrat erreicht werden kann, muss Versuchen überlassen bleiben. Möglich ist es, dass sich der Process in zwei Theile trennen lässt, deren erster die einfache Kohlung zum Zweck hat, z. B. nach dem Phönixverfahren, deren zweiter dann durch Einblasen von Wasserdampf das Entgasen und Umrühren besorgt, auch ist es nicht ausgeschlossen, dass denselben Zweck wie Wasserdampf auch andere Gase, z. B. Kohlensäure, erfüllen, oder dass sich der Wasserdampf auch aus anderen Hydraten mit gleichem Erfolg entwickeln lässt. — Es wurde noch Calciumcarbid versucht. Versuche, Calcium mit Mangan zu legiren durch gleichzeitige Reduction im elektrischen Strom, haben zu negativen Ergebnissen geführt. Beide Metalle scheiden sich nebeneinander ab, ohne sich zu legiren, ja das Mangan scheint dem Calcium den Kohlenstoff vorzuenthalten auf Kosten der

eigenen Kohlung, denn das Calcium tritt, mechanisch eingeengt, mit seiner eigenthümlich gelben Farbe auf. Zu Allem kommt noch die Schwierigkeit der Aufbewahrung von Calciumcarbid, welches sich an der feuchten Luft mit Lebhaftigkeit zersetzt, so dass z. B. schon nach mehreren Stunden des Liegenlassens in einem offenen Glase die Möglichkeit, Acetylen zu entwickeln, aufhört. Bei in Düdelingen angestellten Versuchen hat das Calciumcarbid also keinen Einfluss ausgeübt; wahrscheinlich hat sogar das dem Eisen mechanisch eingemengte Calcium einen nachtheiligen Einfluss auf das Metall; denn dass es eingemengt bleibt, zeigte sich an dem Mangel jeder Schlackenausscheidung nach dem Zusatz des Calciumcarbids. Uebrigens entstand beim Auswalzen der Blöcke zu Knüppeln ein die Hütte verpestender Geruch nach Acetylen, welcher allein genügen würde, den Zusatz von Calciumcarbid unmöglich erscheinen zu lassen.

Zur Umwandlung von Gusseisen oder kohlenstoffarmem Stahl bez. Schmiedeisen in Stahl soll man nach J. A. Hunter (D. R. P. Nr. 78851) das zu behandelnde Metall, während es sich in hocherhitztem oder geschmolzenem Zustand befindet, der Einwirkung von aus Chlorkalk und Salzsäure entwickelten Gase in einem das Austreten der Gase verhindernden, dicht verschliessbaren und von aussen zu erhitzenden Raume aussetzen, und zwar ohne Mitanwendung von Kohlenstoff, falls es sich um Erniedrigung des Kohlenstoffgehaltes (wie bei dem Gusseisen), oder unter Mitanwendung von Kohlenstoff, falls es sich um die Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes (wie bei dem kohlenstoffarmen Stahl oder Schmiedeisen) handelt.

Cementationsverfahren für Eisen. Nach F. G. Bates (D. R. P. Nr. 83 093) kann bei Behandlung von Bessemerstahl, anderem Stahl oder Schmiedeisen die Cementirmasse einfach aus Kohle, Kryolith und Manganoxyd oder Nickeloxyd (oder beiden) bestehen, obwohl der Process durch Zusatz von Salz oder Salpeter, gelöschtem Kalk oder Alaun befördert wird. Harz und Soda werden zugesetzt, wenn Gusseisen oder hämmerbares Eisen zu behandeln ist, wenngleich es auch in diesem Falle nicht unbedingt nöthig ist. Um Bessemerstahl in guten Stahl umzuwandeln, soll folgende Zusammensetzung gewählt werden: 90 Th. Kohle, 10 Th. Kryolith, 20 Th. eines Manganoxydes, 2 Th. Salz oder Salpeter (oder 1 Th. von jedem), 10 Th. gelöschter Kalk und 10 Th. gemahlener Alaun. Soll Nickelstahl erzeugt werden, so tritt das Nickeloxyd an Stelle von Manganoxyd, oder es kann auch Nickeloxyd und Manganoxyd zugleich benutzt und der Procentsatz eines jeden grösser oder kleiner als angegeben gewählt werden, da das Verhältniss stets von dem gewünschten Procentsatz an Mangan oder Nickel abhängig ist, den das fertige Product haben soll.

Härtemasse von H. Schaaf (D. R. P. Nr. 83 106) besteht aus Wasserglas, Kaliumeisencyanür, Kreide und Ammoniak, und kann beispielsweise in folgender Weise hergestellt werden: 200 g Kaliumeisencyanür und 40 g gepulverte Kreide werden unter allmählichem Zusatz

eines Gemisches von 100 g Wasserglas und 75 bis 100 g Wasser zu einer flüssigen Masse angerührt. Alsdann setzt man unter fortwährendem Umrühren noch so viel Wasserglas hinzu, bis die Masse sich gelatineartig zu verdicken beginnt. Hierauf fügt man so viel Ammoniak zu der Mischung, bis dieselbe so weit wieder dünnflüssig geworden ist, dass ein weiteres Eindicken derselben nicht mehr eintritt. Je nach der Temperatur, bei welcher die erhärtete Masse fliessen soll, werden die Gewichtsmengen und die specifischen Gewichte der benannten Körper und speciell das Wasserglas gewählt. Mit dieser dünnflüssigen Härtemasse werden schmiedeiserne Gegenstände in der Weise gehärtet, dass sie mit derselben ganz überstrichen und von der erhärteten Masse umschlossen werden. Sie werden alsdann in ein offenes Feuer von Steinkohlen oder am besten von Holzkohlen gebracht und ohne besondere Einrichtungen oder Vorkehrungen erhitzt. Die Masse schmilzt bei einer Temperatur, die in gewissen Grenzen veränderlich festgesetzt werden kann, und veranlasst das Härten. Das Auftragen der Härtemasse erfolgt mittels Aufstreichens mit einem Pinsel und werden die zu behandelnden Gegenstände vortheilhaft angewärmt. In Folge dessen trocknet die aufgetragene Masse zuerst an der Metallfläche von innen heraus, wodurch ein vollständiges Abtrocknen derselben erreicht wird. Zugleich wird vermieden, dass der erhärtende Ueberzug der Härtemasse rissig werden kann. Die Masse wird mehrmals aufgestrichen, bis die Hülle die geforderte oder nothwendige Stärke hat. Durch das Auftragen der Härtemasse können Gegenstände von jeder beliebigen Form und Gestaltung ganz gleichmässig gehärtet werden, da die erstarrende Hülle sich der Körperform anschmiegt.

Härten der Oberfläche von Platten und dergl. durch Cementation von A. Ackermann (D. R. P. Nr. 79429) besteht darin, dass die Oberfläche der Platten mit Nuthen, Einschnitten oder Wellungen versehen wird, um der cementirenden Masse eine grössere Berührungsfläche mit der Platte zu bieten, wobei nach dem Cementirprocess die gewellte oder genuthete oder dergl. künstlich vergrösserte Oberfläche wieder geglättet wird.

Tempern von Gussgegenständen. Um nach C. Rott (D. R. P. Nr. 81193) ein rasches und energisches Tempern, d. h. also Entziehung des Kohlenstoffes bei dem schmiedbaren und Temperstahlguss zu erreichen, müssen die Tempermaterialien, wie Eisenerz oder dergl., in innige Berührung und zu festem Anhaften an die Aussenflächen der Gussstücke gebracht und ausserdem durch loses Aufschichten in den Tempergefässen der Hitze des Temperofens ein leichteres Durchdringen derselben ermöglicht werden, wodurch die Entkohlung der Gussstücke schneller vor sich geht. Diese Umgestaltung und Beschleunigung des Temperprocesses wird dadurch erreicht, dass das Eisenerz, als Entkohlungsmittel, fein gesiebt in Wasser zu einem Brei angerührt wird und die etwas angewärmten Gussstücke darin mehrere Male eingetaucht werden, wodurch diese sich mit einer fest anhaftenden Kruste von

Eisenerz bedecken, welche sodann durch Wälzen in solchem Pulver auf etwa 1 cm verstärkt wird. Nach Antrocknung dieser Kruste gichtet man die Gussstücke in Tempergefässen lose auf, so dass kleine Zwischenräume bleiben, durch welche die Hitze des Temperofens leicht durchdringen kann. Diese Gefässe werden nun, etwas angewärmt, in einen Temperofen gestellt, der bei ununterbrochenem Betrieb stets Besetzen und Entleeren gestatten muss. Ein derartiger Betrieb ist zu erreichen, wenn der Temperofen, unterhalb des Fussbodens liegend, einen von der Flamme umspülten retortenartigen Raum hat, in dem von oben Einsatzöffnungen angebracht sind, durch welche das Ausheben und Einsetzen der Tempergefässe je nach Bedarf vorgenommen werden kann. Schon eine Stunde nach dem Einsetzen ist das schwachwandige Tempergefäss mit seinem Inhalt in Glut und die Entkohlung, welche an den kleinen Flämmchen, die zu den Oeffnungen des Tempergefässdeckels herausdringen, zu erkennen ist, beginnt nach kurzer Zeit. Diesen Entkohlungsprocess lässt man je nach Stärke der Gussstücke 20 bis 60 Stunden wirken, und können dann schon die Tempergefässe wieder aus dem Temperofen herausgehoben werden, um anderen Platz zu machen. Bei stärkeren Gusstheilen ist es gut, wenn das Tempergefäss noch auf einige Stunden in einen Glühofen zum Abkühlen gebracht wird, welcher seitlich vom Temperofen angebaut sein kann und von der Abhitze desselben erwärmt wird. Schwache Theile bedürfen dies nicht, können im Glühgefäss abkühlen und schon nach 1 bis 2 Stunden ausgepackt und lieferungsfähig gemacht werden. Die Zeit- und Kostenersparniss beim Temperprocess beläuft sich auf 40 bis 50 Proc.

Pulver zum Schweissen von Stahl. Nach E. O. Arnold (D. R. P. Nr. 79 998) werden Borax, Colophonium, Glas, Stahlfeilspäne, Kali und Seife gepulvert bez. geschabt und dann zusammengeschmolzen. Die entstandene Masse wird wiederum gepulvert, so dass dieselbe auf die zur Schweissglut erwärmten Enden der zusammenzuschweissenden Theile gestreut werden kann.

Ofen zum Glühen und Schweissen von Eisen- oder Stahlbrammen von Ch. J. Bagley (D. R. P. Nr. 81 845), bei dem die Brammen zur gleichmässigen Erwärmung auf allen Seiten wagrecht gelegt werden und alle Brammen durch Zwischenstücke von einander entfernt gehalten werden. Der Boden des Ofens ist nicht eben, sondern nach der Mitte zu stark geneigt, so dass nicht allein auch die untersten Brammen behufs Durchtritts der Flamme hohl liegen, sondern auch die Schlacke nach der Mitte des Herdes fliesst und von hier aus abgeführt werden kann.

Härten von Stahl. Nach Howe sind folgende zwei Theorien des Härtens möglich: 1. die rein allotropische Theorie, nach welcher das β-Eisen die eigentliche Ursache der Härtung bildet und der Kohlenstoffgehalt nur insofern eine Rolle spielt, als er den Uebergang des harten β-Eisens in weiches α-Eisen beim Erkalten erschwert; 2. eine von Howe entwickelte Theorie (von ihm carbo-allotropische Theorie genannt), nach welcher die Härtung nicht allein auf dem Zurückbleiben von β-Eisen

oder von Härtungskohle, sondern auf dem Zurückbleiben einer Verbindung (compound) von β-Eisen mit Härtungskohle beruht, welche dem gehärteten Stahl seine besonderen Eigenschaften verleiht. — Howe hält diese zweite für wahrscheinlicher. A. Ledebur (Stahleisen 1895, 948) bemerkt dazu, wenn man einen Stab aus hartem Werkzeugstahl schmiedet, bis er unter Rothglut erkaltet ist, dann durch rasch folgende Hammerschläge aufs Neue bis zum deutlichen Rothglühen erhitzt und nun in gewöhnlicher Weise abkühlen lässt, so wandelt sich ein reichlicher Theil seines Kohlenstoffgehaltes in Temperkohle um, welcher dem Auge als schwarzer Saum erkennbar zu sein pflegt und beim Auflösen des Stahls in heisser Salpetersäure zurückbleibt. Der Stahl ist weicher geworden und nimmt keine oder nur noch schwache Härtung an, obgleich das Gefüge beim Ablöschen sich in ganz derselben Weise ändert, als sei wirkliche Härtung erfolgt und das Auge die Anwesenheit der Temperkohle nach dem Ablöschen auf der Bruchfläche nicht mehr zu erkennen vermag. Zwei solcher Stahlproben aus zwei verschiedenen Ländern ergaben folgende Zusammensetzung:

	Härtungskohle	Carbidkohle	Temperkohle	Gesammtkohle	Silicium	Mangan
Probe 1, nicht gehärtet . . .	0,92		0,72	1,64	0,29	0,47
Probe 2:						
a) nicht gehärtet	0,50	0,38	0,66	1,54	0,11	0,31
b) zum Glühen erhitzt und abgelöscht	0,52	0,34	0,63	1,49	—	—

Darstellung von Werkzeugstahl auf steirischen und niederösterreichischen Werken beschreibt A. Ledebur (Stahleisen 1895, *1).

Zur Herstellung von reinem Eisen empfiehlt R. A. Hatfield (Am. Manuf. 56, 405) Eisenoxyd mit gekörntem Aluminium, unter Zusatz von Kalk und Flussspath zu schmelzen:



$$3FeO + 2Al = Al_2O_3 + 3Fe.$$

Das erzielte Eisen hatte folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	0,03	Proc.
Silicium	1,17	„
Schwefel	0,17	„
Phosphor	0,016	„
Aluminium	0,02	„
Kupfer	0,81	„
Eisen	97,50	„
Spec. Gewicht	7,75	

Glühofen von D. Kegler (D. R. P. Nr. 77699). — Blechglühofen von J. Immel (D. R. P. Nr. 78810) — und B. Versen (D. R. P. Nr. 80396).

Einfluss des Arsens auf Flusseisen ist nach J. E. Stead (vgl. S. 135) nicht so gross, als meist angenommen wird. So ergaben Versuche mit Tiegelstahl:

	Mit Arsenzusatz	Ohne Arsenzusatz
Kohlenstoff	0,830	0,841
Mangan	0,431	0,428
Silicium	0,139	0,139
Schwefel	0,016	0,016
Phosphor	0,016	0,015
Arsen	0,210	0,013
Bruchbelastung auf 1 qmm . . . k	70,9	66,1
Verlängerung auf 200 mm . . . Proc.	15,5	14,0
Querschnittsverringerung an der Bruchstelle „	47,6	54,0

Thomasflusseisen:

	Ohne Arsenzusatz	Mit Arsenzusatz			
Kohlenstoff	0,115	0,110	0,110	0,115	0,105
Phosphor	0,049	0,046	0,049	0,055	0,016
Arsen	0,052	1,560	1,100	0,260	4,125
Bruchbelastung auf 1 qmm . . . k	43,8	51,5	48,7	45,4	50,2
Verlängerung auf 200 mm . . . Proc.	18,0	16,0	21,0	16,6	1,0
Querschnittsverringerung . . . „	46,7	30,5	36,1	44,9	0,0

Eisencarbid, Fe_3C, kommt nach J. O. Arnold und A. Read (J. Soc. 66, 788) in zwei Abarten vor. Harter Stahl enthält verhältnissmässig mehr Carbid als weicher. Im manganhaltigen Stahl kann ein Theil des Eisens im Carbid durch Mangan ersetzt werden.

Mikrographische Analyse des gekohlten Stahls beschreibt F. Osmond (Bull. encourag. Mai 1895). Er empfiehlt das Reliefpoliren auf weicher Unterlage mit Schmirgel, das Aetzpoliren mit Wienerkalk und das Aetzen mit Jodtinctur. Er führt als Bestandtheile Ferrit, Cementit (Fe_3C), Sorbit und Martensit an, welche A. Martens (Stahleisen 1895, 956) beschreibt. Beim Aetzpoliren mit Wienerkalk fallen die Grundbestandtheile, mit Ausnahme des Martensit, in zwei Gruppen, in a) nicht gefärbte: Ferrit, Cementit oder Martensit; b) gefärbte: Martensit, Troostit oder Sorbit. Der Martensit nimmt nur eine gelbliche Farbe an und ist durch seine krystallinische Form kenntlich. Ferrit und Cementit unterscheiden sich durch ihre grossen Härteunterschiede, der erstere liegt tief, der letztere hoch. Der Troostit färbt sich weniger und langsamer als der Sorbit, aber das wahre Merkzeichen ist, dass der Troostit der Begleiter des Martensit ist, während der Sorbit den Cementit im Perlit begleitet. — Durch Aetzen mit Jodtinctur kann man zwei Gruppen unterscheiden, nämlich a) ungefärbte:

Ferrit und Cementit; b) gefärbte: Sorbit, Troostit und Martensit. In Gruppe b sind die drei Bestandtheile durch Farbton und Stärke je nach dem Kohlenstoffgehalt und der benutzten Jodmenge unterschieden.

Formen des Eisens und Kohlenstoffes in Stahl. G. Charpy (Bull. encourag. 1895; Stahleisen 1895, 745) bestimmte von 16 Stahlproben:

Bezeichnung des Stahls	Kohlenstoff	Silicium	Phosphor	Schwefel	Mangan	Nickel	Chrom	Wolfram
Martinstahl Nr. 1	0,11	0,16	0,02	0,04	0,70	—	—	—
„ „ 2	0,27	0,20	0,02	0,03	0,35	—	—	—
„ „ 3	0,45	0,15	0,01	0,03	0,30	—	—	—
„ „ 4	0,63	0,24	0,02	0,02	0,35	—	—	—
Tiegelstahl „ 1	0,09	0,01	Spur	0,01	—	—	—	—
„ „ 2	0,07	0,01	„	0,01	0,14	—	—	—
„ „ 3	0,41	0,06	„	0,01	0,01	—	—	—
„ „ 4	0,81	0,06	„	0,01	0,04	—	—	—
„ „ 5	0,07	0,09	„	0,01	0,15	—	0,75	—
„ „ 6	0,13	0,05	0,003	0,01	0,98	—	—	—
„ „ 7	0,07	0,05	—	0,01	0,20	1,20	—	—
„ „ 8	0,10	0,02	—	0,01	—	—	—	0,60
„ „ 9	0,41	0,05	0,003	0,01	0,05	—	0,87	—
„ „ 10	0,44	0,07	—	0,01	1,37	—	—	—
„ „ 11	0,44	0,07	—	0,01	—	1,12	—	—
„ „ 12	0,40	0,07	—	0,01	—	—	—	1,40

die kritischen Punkte; wie folgende Zusammenstellung zeigt, besitzt harter Stahl nur einen kritischen Punkt.

	a_1		a_2		a_3	
	Erwärmung Grade	Abkühlung Grade	Erwärmung Grade	Abkühlung Grade	Erwärmung Grade	Abkühlung Grade
Weicher Stahl.						
Martinstahl Nr. 1	709	676	749	740	—	795
Tiegelstahl „ 1	722	664	744	731	903	860
„ „ 2	—	—	740	730	865	840
„ „ 5	—	675	744	744	860	789
„ „ 7	710	698	744	732	835	—
„ „ 8	—	630	749	740	923	877
Harter Stahl.						
Martinstahl Nr. 3	721	653	—	—	—	—
„ „ 4	718	650	—	—	—	—
Tiegelstahl „ 3	—	—	—	—	—	—
„ „ 4	715	670	—	—	—	—
„ „ 9	734	698	—	—	—	—
„ „ 10	710	630	—	—	—	—
„ „ 11	710	675	—	—	—	—
„ „ 12	725	653	—	—	—	—

Eine sehr grosse Zahl von Versuchen wurde angestellt, um den Einfluss der Temperatur, auf welche das Metall vor dem Härten erhitzt wird, auf seine Festigkeitseigenschaften nach dem Härten zu ermitteln. Man erhitzte die Proben auf 700°, 750°, 800°, 900° und 1000°, löschte sie in Oel und in Wasser ab und prüfte sie auf Zugfestigkeit, Biegungsfestigkeit, Schlagfestigkeit. Die Prüfung der Tiegelstahlproben auf Zugfestigkeit nach dem Härten in kaltem Wasser und der Martinstahlproben nach dem Härten in kaltem Oel ergab z. B.:

Stahlsorte	Erhitzungstemperatur Grade	Dauer der Erhitzung Min.	Elasticitätsgrenze k	Bruchbelastung k	Längenausdehnung Proc.	Querschnittsverhältniss
Tiegelstahl Nr. 1 (C = 0,09 Proc., Mn = — Proc.)	0	0	21,8	32,1	38,3	0,295
	650	10	23,5	35,5	28,9	0,425
	700	10	27,8	42,8	14,3	0,443
	700	10	28,9	40,6	19,0	0,473
	725	10	34,2	51,4	15,2	0,452
	750	10	33,2	51,4	15,1	0.452
	800	10	32,1	48,2	17,4	0,378
	900	10	32,1	47,7	17,7	0,396
Tiegelstahl Nr. 2 (C = 0,07 Proc., Mn = 0,14 Proc.)	0	0	21,0	29,1	40,4	0,240
	700	10	28,9	40,7	21,0	0,257
	700	10	34,2	46,0	15,6	0,310
	900	10	39,6	53,5	20,2	0,302
Tiegelstahl Nr. 3 (C = 0,41 Proc., Mn = 0,01 Proc.)	0	0	31,0	50,6	24,4	0,473
	650	10	31,0	57,1	23,0	0,504
	700	10	31,0	55,2	20,2	0,514
	725	10	50,3	77,0	13,0	0,524
	750	10	—	74,9	1,7	0,956
	800	10	—	74,5	2,2	0,956
	900	10	57,8	79,8	13,3	0,452
Tiegelstahl Nr. 4 (C = 0,81 Proc., Mn = 0,04 Proc.)	0	0	26,7	71,7	10,1	0,529
	650	10	25,4	77,0	11,5	0,524
	650	10	26,7	68,5	10,6	0,524
	700	10	—	81,3	0,3	1,000
	800	10	—	75,3	—	1,000
Tiegelstahl Nr. 5 (C = 0,07 Proc., Mn = 0,15 Proc., Cr = 0,75 Proc.)	0	0	20,5	33,1	39,7	0,211
	650	10	19,7	36,1	35,4	0,201
	700	10	—	49,2	16,6	0,335
	750	10	33,4	52,4	14,8	0,361
	800	10	30,7	61,6	12,7	0,524
	900	10	—	74,9	10,2	0,462
	1000	10	—	85,6	7,8	0,524
Tiegelstahl Nr. 8 (C = 0,10 Proc., Mn = — Proc., W = 0,60 Proc.)	0	0	24,6	31,0	40,2	0,188
	600	10	23,4	34,7	36,7	0,170
	650	10	23,5	36,6	30,8	0,214
	700	10	24,6	36,8	29,3	0,131
	800	10	26,8	38,5	22,0	0,228
	900	10	25,7	38,5	26,2	0,201
	1000	10	24,6	37,9	25,8	0,201

Stahlsorte	Erhitzungs-temperatur Grade	Dauer der Erhitzung Min.	Elasticitäts-grenze k	Bruch-belastung k	Längen-ausdehnung Proc.	Querschnitts-verhältniss
Tiegelstahl Nr. 9 (C = 0,41 Proc., Mn = 0,05 Proc., Cr = 0,87 Proc.)	0	0	30,6	51,4	24,1	0,446
	650	10	28,5	53,4	21,4	0,396
	700	10	30,7	54,4	22,5	0,404
	800	10	—	171,1	0,8	0,984
	800	10	—	159,1	1,3	0,942
	900	10	—	165,1	1,7	0,970
Tiegelstahl Nr. 10 (C = 0,44 Proc., Mn = 1,37 Proc.)	0	0	35,9	63,1	26,7	0,430
	650	10	34,5	61,7	24,4	0,450
	700	10	34,5	63,1	20,0	0,459
	800	10	—	166,2	0,5	1,00
	900	10	—	90,2	—	1,000
	1000	10	—	87,5	—	1,000
Tiegelstahl Nr. 11 (C = 0,44 Proc., Ni = 1,12 Proc.)	0	0	28,7	44,7	19,3	0,473
	600	10	28,7	47,4	23,3	0,524
	650	10	32,5	50,2	18,0	0,491
	700	10	—	107,1	5,6	0,831
	800	10	—	142,5	6,6	0,804
	900	10	—	85,5	—	1,000
	1000	10	—	133,7	—	1,000
Tiegelstahl Nr. 12 (C = 0,40 Proc., Mn = — Proc., W = 1,40 Proc.)	0	0	25,1	44,0	22,3	0,501
	600	10	22,0	46,8	20,6	0,556
	650	10	32,0	55,4	13,0	0,589
	700	10	64,4	82,7	10,8	0,490
	800	10	66,4	74,6	11,0	0,412
	900	10	70,8	89,5	11,1	0,483
Martinstahl Nr. 1 (C = 0,11 Proc., Mn = 0,70 Proc.)	0	0	35,4	43,6	33,6	—
	680	5	36,1	43,9	33,3	—
	720	5	38,1	53,5	24,3	—
	760	5	36,1	57,8	24,3	—
	800	5	34,7	57,8	22,7	—
	870	5	38,1	49,2	24,2	—
	910	5	38,7	58,9	19,4	—
	1050	5	36,7	48,8	15,2	—
Martinstahl Nr. 2 (C = 0,27 Proc., Mn = 0,35 Proc.)	0	0	42,7	58,2	25,0	—
	710	5	42,7	68,5	26,5	—
	745	5	46,7	69,6	17,2	—
	780	5	46,7	74,9	15,2	—
	830	5	46,7	78,1	17,4	—
	870	5	51,4	71,0	14,6	—
	910	5	50,8	80,3	13,0	—
	1060	5	48,8	80,3	13,0	—

Nach Charpy bewegt sich die Temperatur, in welcher beim Härten eine Veränderung der Eigenschaften eintritt, in den meisten Fällen innerhalb enger Grenzen und liegt etwas über 700°. Eine schwächere Erhitzung als auf 700° übt in der Regel keine erkennbare Wirkung; bei Erhitzung über 750° oder in einzelnen Fällen auch wohl über 800° bleibt

die Wirkung dieselbe, gleichviel, wie hoch die Erhitzung getrieben wird. Nur bei einzelnen Stahlsorten, insbesondere bei sehr kohlenstoffarmem Stahle, welcher einen grösseren Gehalt an einem anderen Metalle besitzt, zeigt sich eine Steigerung der Zugfestigkeit auch noch dann, wenn die Erhitzung jenes Maass überschritt. Der Einfluss der Härtung erstreckt sich bei allen Proben, gleichviel, ob mit Oel oder Wasser gehärtet wurde, in gleicher Richtung und unterscheidet sich nur durch sein verschieden starkes Maass. Stets werden durch das Härten die Elasticitätsgrenze, die Zugfestigkeit und Biegungsfestigkeit erhöht, die Geschmeidigkeit und Zähigkeit verringert; die Sprödigkeit bei Stahlwirkungen scheint bei den mittelharten Stahlsorten ab-, bei den harten zuzunehmen. Besonders günstig verhielten sich bei den Schlagversuchen die Proben, welche Mangan, Nickel, Chrom oder Wolfram enthielten. Das Maass des Einflusses, welches durch das Härten auf die Eigenschaften des Metalls ausgeübt wird, hängt theils von der Geschwindigkeit der Abkühlung, theils von der Zusammensetzung des Stahls ab. Der in dieser Beziehung wichtigste Bestandtheil ist der Kohlenstoff. Die übrigen Bestandtheile sind nicht im Stande, bei Abwesenheit von Kohlenstoff den Stahl härtungsfähig zu machen, aber sie erhöhen den Einfluss des Härtens auf die Eigenschaften im kohlenstoffhaltigen Stahl. Nickelstahl, Wolframstahl, Manganstahl und Chromstahl mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt erhalten durch das Härten dieselbe Widerstandsfähigkeit (la même résistance) wie kohlenstoffreicherer Stahl, ohne in demselben Maasse wie dieser spröde und brüchig zu werden. — Das Gesammtergebniss der angestellten Untersuchungen fasst Charpy schliesslich in folgenden Sätzen zusammen. Durch die Härtung werden gewisse, bei langsamer Abkühlung sich vollziehende, physikalisch-chemische Umformungen verhindert und der Gleichgewichtszustand des Metalls wird gestört. Hierauf beruht ihre Wirkung vom theoretischen Standpunkt aus. Bei den untersuchten Stahlproben liessen sich drei solcher Umformungen mit Wahrscheinlichkeit beobachten. Sie vollziehen sich im weichen Stahl in verschiedenen Temperaturen, und sie fallen in derselben Temperatur zusammen, wenn der Kohlenstoffgehalt mehr als 0,4 Proc. beträgt. Diese Umformungen sind: 1. die Umwandluug der Carbidkohle in Härtungskohle, welche sich durch die Eggertz'sche Kohlenstoffprobe nachweisen lässt, und welche, wie es scheint, den vorwiegendsten Einfluss auf das mechanische Verhalten des Stahls ausübt. 2. Eine Umwandlung der krystallinischen Beschaffenheit (d'état cristallin) des Eisens, gekennzeichet durch das Erscheinen oder Verschwinden einer geraden Linie im Schaubilde der Festigkeitsprüfung. Diese Umwandlung scheint an und für sich keine merkbare Einwirkung auf die mechanische Widerstandsfähigkeit (la résistance mécanique) zu üben, kann aber, indem sie innere Spannungen erzeugt, das Verhalten beeinflussen. Nach Arnold's Beobachtungen (Stahleisen 1894, 526) bilden sich die Eisenkrystalle, welche bei der Bearbeitung in der Kälte ihre Form verloren hatten, aufs Neue, wenn das Eisen über 750° erhitzt wird. 3. Eine Umwandlung, welche

man als zweite Aenderung der krystallinischen Beschaffenheit betrachten kann, und welche sich theils durch die stattfindende Wärmeentwickelung, theils durch eine Aenderung des magnetischen Verhaltens verräth. Beim Wiedererhitzen des gehärteten Stahls vollziehen sich die entgegengesetzten Umformungen in erheblich niedrigerer Temperatur, als die entsprechenden früheren. Der Vorgang der Härtung findet bei gewöhnlichem Kohlenstoffstahl innerhalb einer ziemlich eng begrenzten Temperatur statt.

Genauigkeit der Sortirung von Flusseisen und Stahl. W. Schmidhammer (Stahleisen 1895, 368) führt folgende Beispiele dafür an, dass auch Mangan und Phosphor von wesentlichem Einfluss auf die Eigenschaften des gehärteten Stahles sind an:

Probe Nr.	Härte Nr.	σB	q	δ_{200}	Si	C	P	Mn
1	3 hart	61,5	44,9	20	0,154	0,60	0,044	1,04
2	3 eben	58,4	40,7	22	0,168	0,67	0,011	1,02
3	3 weich	51,7	55,7	23,3	0,145	0,54	0,022	1,06
4	4 hart	49,2	56,8	26,4	0,085	0,44	0,039	0,92
5	4 eben	54,7	58,0	26,0	0,098	0,40	0,033	1,18
6	4 weich	46,9	58,0	26,0	0,159	0,38	0,050	0,78
7	5 hart	43,3	60,1	29,6	0,131	0,33	0,033	0,68
8	5 eben	44,3	59,6	25,7	0,112	0,30	0,061	0,72
9	5 weich	47,4	45,7	22,7	0,191	0,33	0,039	0,81
10	6 hart	42,9	61,9	28,5	0,085	0,26	0,072	0,76
11	6 eben	45,0	60,0	25,3	0,098	0,25	0,072	0,79
12	6 weich	38,8	63,7	30,2	0,033	0,24	0,027	0,70
13	7 hart	37,0	62,1	24,7	0,042	0,20	0,055	0,48
14	7 eben	39,1	61,1	28,6	0,037	0,21	0,061	0,53
15	7 weich	39,1	61,1	24,4	0,037	0,21	0,083	0,37
16	extraweich	35,2	69,4	27,3	0,037	0,16	0,066	0,29

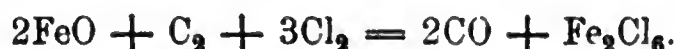
Es wurden ferner 16 Hitzen auf ihren Gehalt an Kohlenstoff, Silicium und Mangan untersucht. Die Blöcke waren auf Schienen verwalzt worden, aus deren Kopf die Zerreissprobe herausgedreht wurde. Das Material war Bessemerstahl mit einem ziemlich gleichbleibenden Phosphorgehalt von 0,08 bis 0,09 Proc. Die Schmiedeprobe ergab die Härtebezeichnung von 6 weich bis 6 hart (s. Tabelle S. 191).

Die Proben wurden nach dem Kohlenstoffgehalt, in zweiter Linie nach dem Mangangehalt angeordnet. Auffallend ist, dass trotz nahe gleichen Mangangehaltes die Bruchfestigkeit bei mehr als 0,1 Proc. höherem Kohlenstoffgehalt so wenig sich von dem der ersteren Proben mit niedrigerem Kohlenstoff unterscheidet. — Schmidhammer meint ferner, dass Saigerungserscheinungen wohl vorhanden, aber für die Verwendbarkeit des Materials ganz belanglos sind, sofern das Material überhaupt auf einen gewissen Grad von Reinheit Anspruch machen kann. Je grösser die Menge der Verunreinigungen, desto merklicher werden Saigerungen auftreten, die dann allerdings auch die Zerreissresultate merklich beeinflussen können; dass es ferner ein Unding

Nr.	C	Mn	Si	Bruchgrenze
1	0,204	0,186	0,051	56,9
2	0,220	0,223	0,037	58,5
3	0,220	0,223	0,056	57,8
4	0,220	0,260	0,051	58,9
5	0,220	0,278	0,070	61,0
6	0,220	0,280	0,047	60,5
7	0,230	0,167	0,042	59,9
8	0,230	0,204	0,056	57,0
9	0,230	0,240	0,075	63,1
10	0,230	0,297	0,042	58,4
11	0,245	0,167	0,047	59,4
12	0,245	0,223	0,056	58,5
13	0,245	0,260	0,042	60,0
14	0,260	0,110	0,056	58,0
15	0,260	0,280	0,088	63,1
16	0,310	0,240	0,061	57,4

ist, wenn die Auftraggeber die Grenzen für die Bruchfestigkeit zu enge ziehen, weil das Einhalten zu enger Grenzen nur Sache des Zufalls sein kann.

Sauerstoffgehalt des Flusseisens. A. Ledebur (Stahleisen 1895, 376) bespricht die Versuche von Barrows und Turner, nach denen beim Behandeln von Eisen mit Chlor auch Sauerstoff entweichen kann:



$$2FeO + C_2 + 3Cl_2 = 2CO + Fe_2Cl_6.$$

Eigene Versuche ergaben Folgendes:

1. Fertig geblasenes Thomaseisen vor Manganzusatz. Kohlenstoffgehalt 0,037 Proc., Mangangehalt 0,080 Proc. Die Bestimmung des an Eisen gebundenen Sauerstoffgehalts nach dem Wasserstoffverfahren hatte 0,244 Proc. ergeben.

a) Erhitzen im Chlorstrom bei dunkler Rothglut. Einwage 25 g.

Rückstand		Sauerstoffgehalt	
	g	g	Proc.
SiO_2	0,0025	0,00133	0,0053
Fe_2O_3	0,0898	0,02694	0,1077
Cr_2O_3	0,0040	0,00126	0,0050
Mn_3O_4 (aus dem Gewichtsunterschiede)	0,0157	0,00441	0,0176
zusammen	0,11200	0,03394	0,1356

Die Menge des im Rückstande an Eisen gebundenen Sauerstoffs beträgt weniger als die Hälfte des ursprünglich vorhandenen, durch das Wasserstoffverfahren bestimmten Sauerstoffs, die Menge des durch das Chlorverfahren überhaupt gefundenen Sauerstoffs wenig mehr als die Hälfte des beim Glühen im Wasserstoffstrome gefundenen.

b) Erhitzen bei heller Rothglut. Einwage 25 g.

Rückstand		Sauerstoffgehalt	
	g	g	Proc.
SiO_2	0,0235	0,01252	0,0500
Fe_2O_3	0,0150	0,00014	0,0005
Cr_2O_3	0,0035	0,00450	0,0180
Mn_3O_4	0,0005	0,00100	0,0040
zusammen	0,0425	0,01816	0,0725

Der höhere Kieselsäuregehalt dieses Rückstandes ist höchst wahrscheinlich durch ein in die Probe gerathenes und unbeachtet gebliebenes Sandkörnchen zugeführt worden; trotzdem ist der gefundene Sauerstoffgehalt nur halb so gross als beim Glühen in dunkler Rothglut.

2. Bessemerstahl vor Manganzusatz. Kohlenstoffgehalt 0,12 Proc.; Sauerstoffgehalt, an Eisen gebunden, durch das Wasserstoffverfahren nicht bestimmt. Glühen in heller Rothglut. Einwage 25 g.

Rückstand		Sauerstoffgehalt	
	g	g	Proc.
SiO_2 . .	0,0190	0,01013	0,0405
Fe_2O_3 . .	0,0045	0,00135	0,0054
Mn_3O_4 . .	0,0020	0,00079	0,0032
zusammen	0,0255	0,01227	0,0491

3. Martineisen aus dem basischen Ofen vor und nach Manganzusatz. In heller Rothglut dem Chlorstrom ausgesetzt.

a) Vor Manganzusatz. Kohlenstoffgehalt 0,06 Proc., Mangangehalt 0,28 Proc. Sauerstoffgehalt nach dem Wasserstoffverfahren nicht bestimmt. Das Eisen erwies sich bei der Schmiedeprobe als völlig frei von Rothbruch. Einwage 50 g.

Rückstand		Sauerstoffgehalt	
	g	g	Proc.
SiO_2 . . .	0,0030	0,0016	0,0032
Fe_2O_3 . .	0,0213	0,0064	0,0128
Cr_2O_3 . .	0,0030	0,0010	0,0020
Mn_3O_4 . .	0,0147	0,0041	0,0082
zusammen	0,0420	0,0131	0,0262

b) Nach Manganzusatz. Kohlenstoffgehalt 0,08 Proc., Mangangehalt 0,64 Proc. Einwage 75 g.

Rückstand		Sauerstoffgehalt	
	g	g	Proc.
SiO_2 . . .	0,0125	0,0066	0,0088
Fe_2O_3 . .	0,0140	0,0042	0,0056
Cr_2O_3 . .	0,0010	0,0003	0,0004
Mn_3O_4 . .	0,0015	0,0004	0,0005
zusammen	0,0290	0,0115	0,0153

Krystallisiren Eisen und Stahl im Betriebe? P. Kreuzpointer (Ironag.; Stahleisen 1895, 474) gelangt zu folgenden Schlüssen:

1. Krystalle sind das Product der Verdichtung von chemischen Elementen (?) durch ihre Cohäsions-Anziehungskraft.

2. Trennung oder Auflösung, mittels Wärme oder Feuchtigkeit, der chemischen Elemente eines Körpers, in welchem sie augenblicklich verbunden sind, muss zu ihrer Freimachung und Formänderung dem Process der Cohäsionsanziehung und der darauf folgenden Krystallbildung vorhergehen.

3. Solche Trennung (Dissociation) und Formänderung chemischer Elemente Kohlenstoff u. s. w., verbunden mit Eisen, kann nur unter dem Einfluss von Wärme erfolgen.

4. Kaltbruchschrott mit hohem Phosphorgehalt, packetirt mit roher Luppe, Ueberhitzen der Luppe oder des Ingots (wenn Stahl) und nachträglich ungenügendes Ausarbeiten, um die gebildeten Krystalle zu zerstören, oder Fertigstellen des Gegenstandes bei hoher Temperatur, wie bei Gesenkschmiedestücken, lassen das Metall im krystallinischen Zustande oder erzeugen Nester oder Streifen von groben Krystallen, mit einer entsprechenden Verschwächung der Theile an dieser Stelle.

5. Die Art und Weise des Brechens kann anscheinend krystallinische Bruchfläche erzeugen, obgleich das Metall durchweg in seiner Masse von feiner Sehne ist.

6. Eisen und solche Stahlsorten, von welchen die Fähigkeit der Krystallisation unter Stoss und Vibrationen vorausgesetzt wird, brechen erst, nachdem längst die Elasticitätsgrenze überschritten und nahe der Bruchgrenze das Metall mehr oder weniger „geflossen" ist.

7. Die natürliche und unvermeidliche Folge des „Fliessens" der Molecüle in Eisen und Stahl ist, die in die Länge gezogenen Krystalle zu zerreissen und dadurch die Grösse der Krystalle und Fasern zu verringern. Daraus folgt:

8. Die Kräfte, welche am Bruch und der Zerstörung eines beliebigen Constructionstheils wirken, widerstreben direct der Krystallbildung aus den Fasern, diese Kräfte erzeugen Sehne von dem Augenblick an, in welchem sie zu wirken beginnen, bis zu dem, in welchem der Bruch eintritt. Dieses Bestreben ist verstärkt, je mehr sich der Bruchpunkt nähert, da in Eisen und Stahl das Fliessen der Molecüle kurz vor dem Eintreten des Bruches am stärksten ist, was durch die Verringerung oder Zusammenziehung des Bruchquerschnittes bewiesen wird. Es ist dieses ferner durch den theilweise amorphen Zustand der Bruchflächen von Eisen und Stahl bewiesen.

9. Alles Vorhergesagte zeigt, dass die Krystallisationstheorie von Eisen und Stahl durch darauf wirkende Zugkräfte und Spannungen, auf unrichtiger Auffassung der Natur und der Eigenschaften dieser Metalle beruht, denn sowohl geringe Wärme oder Wärme, die möglicherweise im Betriebe erzeugt werden kann, als auch Zugkräfte und Spannungen mit ihrem analogen Effect auf mechanische Arbeit, erzeugt unter dem Hammer und Walzwerk, alle haben das Bestreben, in Eisen und Stahl die Krystalle zu zerbrechen, sie kleiner zu machen, statt sie zu vergrössern, oder zu gestatten, dass sich neue grosse Krystalle bilden.

Flusseisen und Schweisseisen. Nach F. Menne (Stahleisen 1895, 40) rostet Blech aus Flusseisen viel rascher als solches aus Schweisseisen. Mangold setzte Bleche von 1 mm Stärke aus Fluss- und Schweisseisen verschiedenen Behandlungen aus:

Flusseisen:	Schweisseisen:
C = 0,06 Proc.	C = 0,16 Proc.
Mn = 0,25 „	Mn = 0,24 „
Ges. Si = 0,00 „	Si = 0,72 „

1. Beizprobe
in 3 Th. concentr. HCl, 1 Th. HNO_3 von 1,4 spec. Gew.

Flusseisen	Schweisseisen
Gefüge vollständig gleichmässig angegriffen. Angriff der Säure von Anfang an lebhaft.	Gefüge sehr unregelmässig. Schweissstellen mit blossem Auge erkennbar. Vertiefungen entstanden. Angriff der Säure wenig lebhaft im Anfang, später lebhafter.

Mit Hilfe der Beizung lässt sich Flusseisen von Schweisseisen leicht unterscheiden; Flusseisen wird so gleichmässig angegriffen, dass die Oberfläche gleichsam wie mit einem Messer abgeschnitten erscheint, als wäre es weiches Fleisch, beim Schweisseisen sieht man deutlich gewissermaassen die übriggebliebenen Knochen und Muskeln.

2. Behandlung mit Quellwasser.

0,078 Proc. Verlust,	nach 2 Tagen	0,04 Proc. Verlust
0,24 „ „	„ 10 „ mit erneutem Wasser	0,09 „ „

Flusseisen — 3. Glühprobe — Schweisseisen
in einer hellroth warmen Muffel ohne Luftzutritt.

32,20 Proc. Verlust,	nach 4,5 Stunden	18,32 Proc. Verlust
28,07 „ weit. Verlust,	nach 2 weit. Stunden . .	14,62 „ weit. „

4. Probe einer oxydirenden Flamme
3 Tage lang ausgesetzt, zerfiel auf beiden Seiten.

5. Behandlung mit 1proc. Chlornatriumlösung.

0,128 Proc. Verlust, nach 24 Stunden	......	0,037 Proc. Verlust
0,22 „ „ „ 3 Tagen	......	0,085 „ „

6. Proben, behandelt mit Abgasen von Spathröstöfen unter gleichzeitiger Einwirkung der Atmosphärilien.

0,94 Proc. Verlust, nach 2 Tagen	....	0,84 Proc. Verlust
1,4 „ „ „ 2 weiteren Tagen	.....	1,6 „ „
1,9 „ „ „ 2 „ „	....	1,95 „ „

7. Proben, den Atmosphärilien ausgesetzt unter Einwirkung von Wasserdampf.

0,68 Proc. Verlust, nach 12 Tagen	....	0,29 Proc. Verlust.

Herstellung von Panzerplatten und die Krupp'schen Panzerschiessversuche bespricht J. Castner (Stahleisen 1895, 793), — S. Kern (Oesterr. Bergh. 1895, 388) die Erzeugung von Stahlgeschossen in Russland.

Borstahl erlangt nach H. Moissan und G. Charpy (C. r. 120, 130, 173) durch Abschrecken grössere Zugfestigkeit, aber keine merklich grössere Härte; Bor und Kohlenstoff üben also nicht den gleichen Einfluss auf die Eigenschaften des Eisens aus.

Ferrosilicium erhielt H. Moissan (C. r. 121, 621) im elektrischen Ofen. Das starre Silicium kann durch eine Dampfspannung sich mit starrem Metall vereinigen und durch eine der Cementation analoge Thätigkeit ein wirkliches Silicid bilden, dessen Schmelzpunkt niedriger liegt als derjenige des Metalls. Das flüssige Silicium kann sich mit dem geschmolzenen Metalle im elektrischen Ofen vereinigen. Silicium löst sich in dem flüssigen Metalle auf, bildet keine oder nur eine sehr wenig stabile Verbindung mit ihm und schlägt sich in krystallinem Zustande nieder im Augenblicke der Erstarrung dieses Metalls.

Nickeleisen. Nach Th. Moulan (Oesterr. Bergh. 1895, 51) erhöht Nickelzusatz Festigkeit und Elasticitätsgrenze des Eisens.

Nickelstahl empfiehlt H. Wiggin (Oesterr. Bergh. 1895, 562) besonders auch zu Kesselblechen. Folgende Versuche zeigen die Corrosionswirkung bei Nickelstahl, Bessemerstahl und Martinstahl unter verschiedenen Umständen im Hinblick auf die Verwendung als Kesselblech.

Procente des Verlustes.

	Lösungsmittel	
	10proc. Salzwasser, 3 Monate	Dampf, 2 Monate
Nickelstahl ...	1,00	0,27
Bessemerstahl ..	1,81	0,58
Martinstahl ...	1,97	0,31
„ ...	2,00	0,36

Die Probestücke waren 25,5 mm hoch bei einem Querschnitte von 25,5 × 6,375 mm, polirt an allen Seiten. Die Proben in Salzwasser wurden in einer Flasche vorgenommen und deren Inhalt stets auf Siedehitze erhalten. Zu den Proben in Dampf ist Dampf von 1 Atm. Spannung benutzt worden.

Nickelstahl vereinigt nach O. Vogel (Stahleisen 1895, 718) die leichtere Bearbeitbarkeit und Dehnbarkeit des Flusseisens mit den Vortheilen des harten Stahls und bietet dem Constructeur ein Material, welches bei demselben Gewicht grössere Festigkeit liefert, oder bei gleicher Festigkeit ein geringeres Gewicht beansprucht, als irgend ein anderes Material.

Nickel, Kobalt und Mangan.

Nickelerzvorkommen von Frankenstein in Schlesien bespricht H. B. v. Foullon (Oesterr. Bergh. 1895, 255).

Verfahren zur Verarbeitung von Schwefelnickel oder Rohnickel bez. -Kobalt von P. Manhes und Société anonyme de métallurgie de cuivre (D. R. P. Nr. 80467) besteht darin: 1. die Ausscheidung des Eisens durch Oxydation und Auflösung des Eisenoxyds in besonderen basischen oder alkalischen Zusatzmitteln erfolgen zu lassen, welche zusammen mit dem Eisen eine flüssige Schlacke bilden. Geeignete Zuschlagmittel sind die verschiedenen Salze des Kaliums und Natriums, das Aluminium, die borsauren Salze u. dgl.; vorzuziehen ist borsaurer Kalk oder Boracit, jedoch lässt sich jeder basische oder alkalische Stoff gebrauchen, welcher Eisenoxyd auflösen und mit demselben .bei hoher Temperatur eine flüssige Schlacke bilden kann. 2. Den Schwefel durch Anwendung bestimmter, ebenfalls basischer oder alkalischer Reagentien im Gemenge mit Chlorverbindungen derselben Natur, wie z. B. Kalk, Baryt, Magnesia, Soda, Potasche mit den Chlorverbindungen von Calcium, Baryum, Magnesium, Natrium, Kalium u. dgl., auszuscheiden; vorzuziehen ist ein Gemenge von Kalk und Chlorkalk, jedoch lassen sich auch alle anderen Stoffe verwenden, welche jene chemischen Reactionen hervorrufen können. — Als Ausgangsstoff bei diesem Verfahren dient ein Nickel- bez. Kobaltstein, welchen man durch Rohschmelzung des Minerals erhält. Derselbe wird erzeugt entweder durch den Schwefel, welcher in dem Erz selbst enthalten ist, oder, wenn es sich um Oxydverbindungen handelt, durch Hinzufügung von Schwefelverbindungen enthaltenden Erzen. Es ist zu bemerken, dass man bei Oxyderzen mittels dieses neuen Verfahrens direct das Product behandeln kann, welches aus der Rohschmelzung dieser Erze ohne vorherige Schwefelung erzeugt wird. Das Product, welches man aus der ersten Schmelzung des Erzes enthält, ist in diesem Falle kein Stein, sondern eine Mischung von Nickel und Eisen, welche beide mehr oder weniger carburirt sind. Die bei Behandlung dieser Mischung eintretenden Reactionen sind dieselben wie bei der Behandlung des Steines oder Lechs, mit dem einzigen Unterschied, dass man nicht die zum Ausscheiden des Schwefels, sondern nur die zum Ausscheiden des Eisens nothwendigen Zuschläge braucht. — Nickelstein, welcher durch Schmelzung eines Rohminerals mit genügendem Schwefelgehalt oder unter genügender Schwefelung erzeugt ist, enthält als Hauptbestandtheile Eisen, Schwefel

und Nickel. Die Behandlung soll in einem Converter Manhes stattfinden, der mit basischem Futter, wie Kalk, Magnesia, Dolomit oder dergl., ausgekleidet ist, da ein saures Futter den obengenannten Zuschlägen nicht widerstehen und demgemäss die verlangten Reactionen unmöglich machen würde. Der geschmolzene Stein wird direct aus dem Schmelzofen in den Converter gegossen; sobald dieses geschehen ist, beginnt man zu blasen, wodurch die Temperatur schnell steigt. Ein Theil des Schwefels scheidet als schweflige Säure aus, während das Eisen schnell oxydirt. Jedoch geht das Eisenoxyd unter der energischen Oxydationswirkung des durch das Schmelzgut durchgeblasenen Luftstromes fast augenblicklich in Oxyd über, welches in einem festen oder breiigen Zustande bleiben und Verbindungen hervorrufen würde, welche die Fortsetzung des Verfahrens unmöglich machen würden. Hier treten die erwähnten Reagentien oder Zuschläge in Thätigkeit, die den Zweck haben, das Eisenoxyd aufzulösen in dem Maasse, als es entsteht, und dasselbe in dem Zustande einer flüssigen Schlacke zu erhalten. Zu diesem Zwecke werden die Zuschläge in den Converter nach Eingiessen des Steines und vor Beginn des Blasens eingebracht. Wenn das Eisen nahezu vollständig oxydirt ist, was man leicht am Aussehen der Flamme erkennen kann, hört man mit dem Blasen auf und lässt die Schlacke abfliessen. Alsdann setzt man die zweite Reihe von Zuschlägen zu, nämlich die, welche das Ausscheiden des Schwefels bewirken, und zwar vorzugsweise eine Mischung von Kalk und Chlorkalk, dann beginnt man wieder mit dem Blasen. Der übriggebliebene Schwefel verbindet sich sehr schnell mit diesen Zuschlägen zu alkalischen oder basischen Sulfiden, und es bleibt schliesslich in dem Converter handelsfertig reines Nickel, welches man direct in Gussformen giessen kann. (Vgl. J. 1894, 246.)

Zur elektrolytischen Nickelgewinnung dienen nach L. Münzing (D. R. P. Nr. 81888) Nickelstein, Speise, unreines Nickel und ähnliche Materialien (bei Kobaltgewinnung die entsprechenden Kobaltproducte), welche in Plattenform als Anoden in einem Bade der Elektrolyse unterworfen werden. Um das dabei in Lösung gehende Eisen abzuscheiden, wird die Lauge ununterbrochen in einem Rührwerk mit Nickeloxydul gesättigt und durch Bäder geführt, in welchen sich unlösliche Anoden befinden. Indem die Lauge an diesen Anoden vorbeifliesst, werden die Eisenoxydulsalze oxydirt und in der Lauge abgeschieden. Die von diesen Bädern kommende Lauge wird filtrirt, um den Eisenschlamm zurückzuhalten, darauf neutralisirt und wieder den Bädern der ersten Reihe, in welchen die löslichen Anoden hängen, zugeführt. — Die unlöslichen Anoden sind bei erheblicherem Eisengehalt der Lauge von den Kathoden durch eine Filtertuchscheidewand getrennt. Die eisenhaltige Lauge fliesst nur durch die Anodenabtheilungen, während um die Kathoden reine Lauge kreist. Dadurch wird erreicht, dass das gebildete Ferrisalz nicht zur Kathode gelangen und reducirt werden kann, weil es als Fällung von der Filterwand zurückgehalten wird, diffundirende Eisenoxydulsalze aber können sich an der Kathode nicht ansammeln, da sie

von der dort befindlichen Lauge immer wieder fortgeführt werden. — Enthält die von den Bädern mit Steinanoden kommende Lauge Kupfer (aus dem Stein herrührend), so kann dieses auf bekannte Weise auch durch Eisen gefällt werden, bevor die Lauge zu den Bädern mit unlöslichen Anoden fliesst. Da in Folge des Eisengehalts der Anoden der Nickelgehalt der Laugen sinkt, muss constant Nickellauge zugeführt werden, und zwar geschieht dies bei der Sättigung der Lauge mit Oxydul. Natürlich braucht auch diese zum Ersatz dienende Lauge nicht frei von Eisen zu sein; insbesondere sollen dazu Nickellösungen Verwendung finden, welche bei der Elektrolyse von nickelhaltigem Schwarzkupfer, Kupferstein oder bei der Auslaugung von Nickelerzen erhalten werden. — Aus der vom Eisen befreiten Nickellauge kann auf bekannte Weise der aus dem Nickelstein gelöste Kobaltgehalt gewonnen werden.

Nickel und Nickelstahl. F. S. Sperry (Oesterr. Bergh. 1895, 240) gibt hohe Festigkeitszahlen. — Nickellegirungen untersuchten Cholat und Harmet (Oesterr. Bergh. 1894, 534). Darnach verbessert Kohlenstoff in auffallender Weise die Eigenschaften des gehärteten Nickelstahls, ohne ihn spröde zu machen. Die höchste Nutzwirkung des Nickels auf das Metall scheint bei einem ungefähren Gehalt von 15 Proc. erreicht zu werden; dann scheinen die Vortheile des hohen Nickelgehaltes sich zu vermindern. Vom Chromzusatz zu einem Metalle mit 15 Proc. Nickel werden dessen Eigenschaften noch bedeutend erhöht und es erreicht ein bisher unbekanntes Festigkeitsmaximum von 180 k, aber das Nickel bemäntelt den Chromeinfluss auf die Sprödigkeit des Metalles, wie das beim Kohlenstoff der Fall ist, nicht. Deshalb sind niedrige Chromgehalte geboten. Die Siliciumeinführung in ein wenig nickelhaltiges Metall scheint keine recht charakteristischen Resultate zu ergeben.

Siliciumverbindungen von Nickel und Kobalt, $SiNi_2$ bez. $SiCo_2$, erhielt Vigouroux mit dem elektrischen Ofen von Moissan.

Atomgewichte von Nickel und Kobalt wurden von Cl. Winkler (Z. anorg. 8, 1) in sorgfältigster Weise aufs Neue bestimmt zu Ni = 58,7155 und Co = 59,3678, bezogen auf H = 1.

Untersuchung von Nickel beschreibt Th. Fleitmann (Z. anal. 1894, 335). — Bestimmung von Nickel in Nickelstahl nach E. D. Campbell und W. H. Andrews (J. Amer. 17, 125) geschieht elektrolytisch oder maassanalytisch (vgl. Z. angew. 1895, 142). — Maassanalytische Bestimmung des Nickels nach Lecoeuvre (Rev. univ. 1894, 331) mittels Cyankalium.

Darstellung von reinem Mangan oder Chrom nach Fr. Krupp (D. R. P. Nr. 81 225). Leitet man durch geschmolzenes Chlornatrium einen elektrischen Strom von entsprechender Stärke, so wird an der einen Elektrode Natrium, an der anderen Chlor abgeschieden. Verwendet man nun ein Metall oder eine Metalllegirung, z. B. Manganeisen, als positive Elektrode, so wird das Chlor die Metalle in Chlorverbindungen überführen und diese werden von der Schmelze auf-

genommen. Bei diesem Process wird jedoch das gebildete Metallchlorid sofort nach seiner Entstehung wieder zerstört, indem das am andern Pole auftretende Natrium entweder zu Natriumoxyd verbrennt, die Schmelze alkalisch macht und so das Chlorid des betreffenden Metalles zerlegt und letzteres als Oxyd ausfällt, oder indem das Natrium unter Rückbildung von Chlornatrium das schon gelöste Metall in fein vertheiltem Zustande abscheidet. — Zur Unterdrückung dieser Reactionen muss man das Alkalimetall unschädlich machen. Dies wird erreicht und die Chloridbildung findet ganz ungestört statt, wenn man auf irgend eine Weise verhindert, dass das durch Auflösung des am positiven Pol befindlichen Metalls entstandene Chlorid zu dem am negativen Pol entstandenen Natrium bez. Natriumoxyd übergeht. — Umgibt man z. B. den negativen Pol mit einer Thonzelle oder schaltet man zwischen beiden Polen ein Diaphragma ein, welches von den Elektrolyten nicht angegriffen wird, oder vollzieht man die Elektrolyse in einem U-förmigen Rohre aus entsprechendem feuerfesten Material, oder sorgt man durch entsprechende Erhitzung für fortwährende Verdampfung des Natriums am negativen Pol, so wird sich das entstandene Chlorid um den positiven Pol herum ansammeln, während sich das ausgeschiedene Natrium oder das aus diesem durch Verbrennung an der Luft gebildete Oxyd entweder am negativen Pole anhäuft oder entfernt wird. Auch kann man das sich abscheidende Natrium dadurch entfernen, dass man dasselbe während der Elektrolyse oder später durch einen Chlorstrom in Chlornatrium zurückverwandelt. Sobald sich eine genügende Menge Metallchlorid gebildet hat und das am negativen Pol abgeschiedene Natrium oder Natriumoxyd nicht schon entfernt ist, beseitigt man dasselbe in passender Weise durch Herausnehmen der Thonzelle, Entleerung der den negativen Pol umgebenden Gefässabtheilung, Einleiten von Chlor u. dgl. Durch weitere Einwirkung des Stromes werden nun die reinen Metalle oder Legirungen, deren Herstellung bezweckt wird, an der Kathode abgeschieden, während gleichzeitig fortwährend aus dem am positiven Pole befindlichen Metall neue Chloridmengen gebildet werden und so die Zusammensetzung des Bades constant erhalten bleibt. — An der negativen Elektrode erhält man also das Metall oder die Metalllegirung in reiner Form aus dem unreinen kohlenstoffhaltigen Rohmetalle, welches als positive Elektrode zur Verwendung kam, und kann auf diesem Wege aus dem unreinen Rohstoffe, wie er gewöhnlich technisch hergestellt wird, das gewünschte Metall bez. die gewünschte Legirung in reinem Zustande darstellen. So wird beispielsweise aus dem unreinen Ferromangan und Ferrochrom des Handels reines kohlenstofffreies Eisenmangan und Eisenchrom erzeugt, und ebenso können auch alle anderen Metalle und Legirungen mit Hilfe des Verfahrens auf den höchsten Grad der Reinheit gebracht werden. — Hat man von vornherein eine zur Bildung des Bades genügende Menge von Chloriden oder von den entsprechenden Haloidverbindungen der zur Elektrolyse kommenden Hüttenproducte zur Verfügung, so kann man sich das für den Process nöthige Bad von vornherein in der gewünschten

Concentration zusammenschmelzen und dann ohne Weiteres zur Metallabscheidung übergehen. Auch kann man bei einigen leicht schmelzbaren und schwer flüchtigen Metallchloriden den Zusatz der Alkalihaloide vollständig fortlassen und diese für sich allein als Elektrolyten verwenden. — An Stelle des Chlornatriums können auch alle sonstigen in der Rothglut schmelzenden Haloidverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden als Elektrolyten Verwendung finden, und verlaufen dann die Reactionen ganz analog und entsprechend den veränderten chemischen Zusammensetzungen. (Vgl. Elektrochemie.)

Elektrolytische Bestimmung des Mangans beschreibt M. Gröger (Z. angew. 1895, 253).

Zur maassanalytischen Bestimmung des Mangans empfehlen J. Reddrop und H. Ramage (J. Soc. 1895, 269) Oxydation mit Wismuthtetroxyd und Titriren der gebildeten Uebermangansäure mit Wasserstoffsuperoxyd.

Manganbestimmung. Nach W. S. Thomas (J. Amer. 17, 341) ist das Verfahren von Volhard gut, das von A. H. Low aber unzuverlässig.

Zur Manganbestimmung oxydirt Carnot (Echo Mines 1895) mit Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung und bestimmt das Superoxyd mit Oxalsäure (vgl. Bergh. Zg. 1895, 173).

Chrom, Wolfram, Titan.

Zum Aufschliessen sauerstoffhaltiger Chrom-, Mangan- und Zinnerze bezweckt nach Deutsche Solvay-Werke (D. R. P. Nr. 82 980) der Kalkzusatz wesentlich die Kaustificirung der Soda bez. die Umwandlung derselben in Natriumoxyd, indem das Ferrochromit nur mit stark alkalischen Basen in zufriedenstellender Weise reagirt. Dieser Kalkzusatz hat in grossem Ueberschuss stattzufinden und führt zu einer grossen Masse unverwerthbaren Rückstandes, mit welchem alles in demselben enthaltene unzersetzte Erz und nicht in Chromat übergeführtes Chromoxyd weggeworfen werden muss; ausserdem finden Verluste an Chromat statt, indem sich die Auslaugung nicht bis zur völligen Erschöpfung treiben lässt, andererseits auch stets zur Bildung einer gewissen Menge schwer löslichen Calciumchromates führt, welches sich auch durch Behandlung mit kohlensaurem Alkali nicht völlig in Alkalichromat überführen lässt. — Die Umwandlung der Soda in ein bei weitem kräftiger alkalinisches Mittel kann man nun in weit vortheilhafterer Weise durch das eigenthümliche Verhalten des Eisenoxydes zu Alkalicarbonat erreichen. Erhitzt man nämlich solches, z. B. Soda, mit Eisenoxyd, so entsteht bekanntlich Natriumferrit $Na_2O . Fe_2O_3$, eine Verbindung von ähnlicher Alkalinität wie Natriumoxyd und zugleich lockerer Bindung. Röstet man ein Gemisch aus Chromeisenstein (Ferrochromit), Alkalicarbonat, z. B. Soda und Eisenoxyd, so tritt zunächst dieses in Reaction mit der Soda unter Bildung von Natriumferrit, worauf

dieses in Folge seiner kräftigen Alkalinität auf das Ferrochromit spaltend einwirkt und dabei selbst zerfällt, so dass sich Natriumchromit bildet unter Freiwerden des Oxydgehaltes des Natriumferrits, sowie des Eisenoxydulgehaltes des Ferrochromits. Das Natriumchromit sowie das Eisenoxydul oxydiren sich mit dem Sauerstoff der Luft bez. zu Natriumchromat und Eisenoxyd. Das Auslaugen der Röstmasse hinterlässt nunmehr einen Rückstand, der vorwiegend aus Eisenoxydhydrat und Eisenoxyd mit dem unzersetzten Erzrest besteht und leicht rein erhalten werden kann, indem man mit einem geringen Alkaliüberschuss röstet, wodurch die Bergarten (Thonerde, Kieselsäure, Silicate) in lösliche Form gebracht werden und in die Chromatlauge übergehen, aus welcher sie in bekannter Weise leicht entfernbar sind. Der Rückstand kann also in den Betrieb zurückkehren, wodurch einerseits die lästige Ansammlung unverwerthbarer Rückstände vermieden bez. die Zuschlagskosten auf ein Kleinstes herabgemindert, andererseits Verluste an Erz und Chromat vermieden werden. Auch wird der im Chromeisenstein in Form von Oxydul vorhandene Eisengehalt verwerthbar, indem der sich ergebende Ueberschuss an Rückstand vortheilhaft, z. B. zur Verhüttung (Bereitung von Chromstahl), als Farbe oder zur Leuchtgasreinigung Verwendung finden kann. Ein weiterer Vortheil des Ersatzes des Kalkes durch Eisenoxyd ergibt sich auch dadurch, dass das beim Kalkverfahren so häufig eintretende und zu beträchtlichem Erzverlust führende Zusammenschmelzen und Zusammenballen der Röstmasse vermieden wird. — Ebenso wie für sauerstoffhaltige Chromerze eignet sich das Verfahren auch zur Aufschliessung von sauerstoffhaltigen Manganerzen, wie Braunstein (Pyrolusit, Hausmannit, Psilomelum) u. a., sowie von dergleichen Zinnerzen, wie Zinnstein.

Herstellung von geschmolzenem Titan. Wird nach H. Moissan (D. R. P. Nr. 82 282) Rutil und Kohle im Verhältniss von $TiO_2 + 2C$ mit einem Lichtbogen von 400 Ampère und 80 Volt geschmolzen, so erhält man eine sehr harte geschmolzene braunrothe Masse mit gelbem Bruch, welche den Rubin leicht ritzt und eine Stickstoffverbindung des Titans ist, welche 79 bis 80 Proc. Titan enthält und ein spec. Gewicht von 5,02 besitzt. Diese Verbindung ist analog der bekannten Stickstoffverbindung TiN_2 von Friedel und Guérin. Diese Stickstoffverbindung ist mit Kohle und mit kleinen Mengen Silicium und Eisen verunreinigt, wenn man von Rutil oder natürlichem Titanoxyd ausgeht. — Mit einer Maschine von 45 Pf. konnte Moissan also nur eine geschmolzene Titanstickstoffverbindung erhalten. Dieses Ergebniss zeigt von neuem die grosse Affinität des Stickstoffs zum Titan. Das neue Verfahren besteht darin, die Kohle auf das Oxyd des Titans bei einer solchen Temperatur einwirken zu lassen, dass das Titan geschmolzen und nicht als Pulver erhalten werden kann, wodurch es leichter der Einwirkung des Stickstoffes entzogen wird und dass diese Temperatur höher ist als die Temperatur für die Zersetzung von Titanstickstoff. — Moissan verwendet einen Lichtbogen von 1000 bis 2000 Ampère und von

60 bis 70 Volt. Unter diesen Bedingungen wird eine Mischung von 330 Th. Rutil und 96 Th. Kohle in einem Kohlentiegel erhitzt und gibt nach 2 Minuten eine Masse, deren oberer Theil nur geschmolzen ist. Die Masse ist mit einer gelblichen Hülle von Oxyd bedeckt; sie ist im Bruche weiss, glänzend von metallischem Aussehen. Sie lässt sich pulvern und wird von darauf gegossener Salzsäure angegriffen, während die Kohlenstoffverbindung TiC und die Stickstoffverbindung TiN_2 nicht angegriffen werden. Dieses durch directe Reduction einer Titansauerstoffverbindung mit Kohle erhaltene Titan schliesst Kohle ein, deren Menge zwischen 2 und 6 Proc. wechseln kann, entsprechend der bei der Darstellung aufgewendeten Sorgfalt. Das Product, welches 2 Proc. Kohle einschliesst, genügt bei weitem den Anforderungen der Industrie. Wenn man Titan mit einem Lichtbogen derselben Stärke reiner haben will, so braucht man nur dieses Titan zerkleinert in Gegenwart von Titansäure umzuschmelzen. — Wenn man die der Titansauerstoffverbindung hinzugefügte Menge Kohle vermehrt, so erhält man nach der Formel



$$TiO_2 + 3C = TiC + 2CO$$

eine Kohlenstoffverbindung, deren Analyse der Formel TiC entspricht. Diese Verbindung ist krystallisirbar und besitzt eine Farbe wie Bleiglanz. (Vgl. Z. angew. 1895, 453.)

Zur Darstellung von Legirungen empfiehlt H. *Moissan* (D. R. P. Nr. 82 624) Molybdän, Wolfram, Uran, Zirkon, Vanadium, Kobalt, Nickel, Mangan, Chrom, Titan, Silicium und Bor in Form von Legirungen mit Aluminium oder Magnesium in Eisen, Gusseisen, Stahl, Bronzen u. s. w. einzuführen. Diese Legirungen von Aluminium oder Magnesium in ein Eisenbad oder ein Bad eines anderen Metalles oder einer Legirung eingeführt, lassen in dem Bade in flüssiger Form die schwer schmelzbaren Elemente Molybdän, Wolfram, Chrom, Titan u. dgl. Es ist leicht, hierauf das Aluminium wegzuschaffen. — Um z. B. *Chromkupfer* zu erhalten, fügt man zu geschmolzenem Kupfer eine bestimmte Menge Chromaluminium hinzu, je nach dem Gehalt an Chrom, den man zu haben wünscht. Das Bad wird gut durchgerührt, und wenn die Aluminiummenge zu gross ist und weggeschafft werden soll, so wird durch Hinzufügen einer kleinen Menge Kupferoxyd das überflüssige Aluminium verbrannt und das Aluminium tritt in die Schlacke. — Wenn eine *Titaneisen-Legirung* erhalten werden soll, wird einem Bade geschmolzenen Eisens eine bestimmte Menge Titanaluminium hinzugefügt. Das überschüssige Aluminium wird oxydirt entweder durch den in der Lösung befindlichen gasförmigen Sauerstoff oder das Oxyd oder durch einen Luftstrom oder durch Zugeben einer bestimmten Menge Eisenoxyd. Im Allgemeinen kann das Aluminium durch das Oxyd des Metalles, mit welchem man arbeitet, weggeschafft werden. — Ebenso wird eine Legirung von Eisen mit Wolfram, Molybdän, Chrom im Martin-Siemens-Ofen oder im Bessemer-Ofen erhalten.

Wolfram. Nach M. E. *Pennington* und E. F. *Smith* (Z.

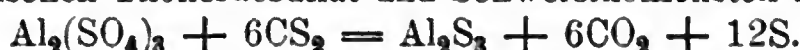
anorg. 8, 198) ist das Atomgewicht des Wolframs = 184,92, wenn O = 16, nach E. D. Desi (das. 205) = 184,70.

Zur Bestimmung von Chrom wird nach H. Saniter (Am. Iron 57, 369) 0,5 g Chromerz mit 3 g Natriumsuperoxyd in einer Nickelschale geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und mit Eisenvitriol titrirt.

Zur Bestimmung von Wolfram in Ferrowolfram verwendet H. Welowiszewski (Stahleisen 1895, 676) die Dittmarsche Mischung: 2 Th. Boraxglas und 3 Th. kohlensaures Natron-Kali; hiervon werden 6 g mit 0,5 bis 1 g gepulvertem Ferrowolfram im offenen Tiegel geschmolzen.

Aluminium.

Zur Herstellung von Schwefelaluminium will D. A. Peniakoff (D. R. P. Nr. 79 781) poröses wasserfreies Aluminiumsulfat verwenden. Die Reaction zwischen wasserfreiem Thonerdesulfat und Schwefelkohlenstoff fängt an bei beginnender Dunkelrothglut, wobei noch viel gebundene Wärme frei wird, weil der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff der Schwefelsäure unter starker Wärmeentwickelung zu CO_2 verbrennt. In Folge dieser aus der Reaction selbst sich entwickelnden Wärme braucht man wenig äussere Wärme zuzuführen. Der ganze Schwefel, der sich im verbrauchten Schwefelkohlenstoff befand, wird ohne neue Kosten wieder regenerirt, so dass bei dem ganzen Verfahren eigentlich nur Kohle zur Bildung von Schwefelkohlenstoff verbraucht wird. Die Reaction zwischen Thonerdesulfat und Schwefelkohlenstoff ist:



$$Al_2(SO_4)_3 + 6CS_2 = Al_2S_3 + 6CO_2 + 12S.$$

Arbeitet man mit Schwefeloxykohlenstoff, so verläuft die Reaction nach derselben Gleichung, da 2COS sich wie $CO_2 + CS_2$ verhalten. Setzt man zum Thonerdesulfat noch ein Sulfat oder sonst eine passende Verbindung eines anderen Metalles zu, so erhält man die entsprechende Doppelsulfidverbindung. Wasserfreies Thonerdesulfat allein oder mit einem Sulfat eines anderen Metalles gemengt, wird in einer geeigneten Retorte (Rohr, Kammer) bis auf beginnende Dunkelrothglut erhitzt und dann durch diese Masse Schwefelkohlenstoff oder Schwefeloxykohlenstoff hindurchgeleitet, wobei die letztgenannten Körper entweder in fertigem Zustand angewendet oder während der Operation unmittelbar selbst erzeugt werden können. Die aus der Retorte entweichenden Gase werden in Kühlkammern geleitet, um den Ueberschuss an Schwefelkohlenstoff, sowie den überdestillirten Schwefel aufzufangen. Das als Endproduct sich ergebende Schwefelaluminium, ebenso seine Doppelverbindung, das bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur erhalten wird, behält die äusserst poröse Structur des wasserfreien Thonerdesulfates bei, was für die weitere Behandlung des erhaltenen Schwefelaluminiums mit verschiedenen reducirenden Gasen zwecks Gewinnung von metallischem Aluminium sehr günstig ist. Erscheint es aber für die nachfolgende

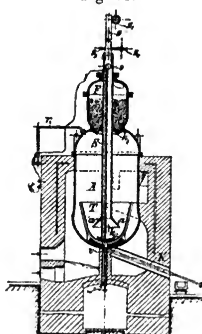
Reduction vortheilhafter, mit geschmolzenem Schwefelaluminium zu arbeiten (z. B. wenn man es mit Metallen reduciren will), so braucht man nur das gebildete Schwefelaluminium bis zur Hellrothglut zu erhitzen.

Darstellung von Aluminium. Behandelt man nach A. Peniakoff (D. R. P. Nr. 83 638) Schwefelaluminium mit trocknen heissen Kohlenwasserstoffgasen oder Leuchtgas, so erhält man einen schwarzen, koksähnlichen Körper, der als eine Verbindung von Kohlenstoff zu betrachten ist. Wird dieser Körper mit irgendwelchen Flussmitteln zusammengeschmolzen, so erhält man reines Aluminium; setzt man zu diesem Flussmittel irgend ein Metall zu, so entsteht die entsprechende Aluminiumlegirung. Jedenfalls lässt sich kein reines Aluminium durch die alleinige Behandlung von Schwefelaluminium mit Kohlenwasserstoffen ohne nachheriges Zusammenschmelzen mit Flussmitteln erhalten. Schwefelaluminium, besonders wenn es mit Kohle gemischt ist, lässt sich auch mit Kohlenoxyd in der Glühhitze zu Aluminium reduciren. Besonders erwähnenswerth ist die Reduction von Schwefelaluminium mittels eines Gemisches von Generatorgas und Salmiakgeist, das, vorher über glühende Kohle und durch Schwefelsäure geleitet, ein sehr stark reducirendes Gasgemisch liefert. Nimmt man zur Reduction statt Schwefelaluminium Doppelverbindungen mit anderen Schwefelmetallen, so erhält man die entsprechende Aluminiumlegirung. (Z. angew. 1895, 666.)

Zur elektrolytischen Darstellung von Aluminium will A. Roger (D. R. P. Nr. 83 109) eine Lösung von Aluminiumhydrat in Natronlauge verwenden. Auf die ausführliche Beschreibung des zweifelhaften Verfahrens sei verwiesen (Z. angew. 1895, *630).

Herstellung von Aluminium und Magnesium. M. Jaennigen (D. R. P. Nr. 80 944) empfiehlt die Darstellung der Doppelsulfide des Aluminiums und Magnesiums und die Elektrolyse dieser Doppelsulfide unter Luftabschluss in einer Schwefelkohlenstoffatmosphäre, indem in einem Glühgefäss A (Fig. 36) aus Gusseisen oder sonst einem feuer- bez. bruchsicheren Material Schwefelkohlenstoffgas durch Rohr r eingeleitet wird, während durch das Zahnradgetriebe zz_1 der Ventilkegel K_1 geöffnet wird und das in dem Füllschacht F aufgeschüttete aluminium- bez. magnesiumhaltige Material in den Tiegel T herabfällt. Das Material in F besteht aus einem fein geriebenen Gemenge von in Soda oder einem anderen Carbonat der Alkalien bez alkalischen Erden eingeschmolzener Thonerde oder Magnesia. Bereits bei mässiger Erhitzung des Glühgefässes A bilden sich ohne Schwierigkeit die Doppel-

Fig. 36.



schwefelverbindungen des Aluminiums bez. Magnesiums mit dem Alkali:



$$Al_2O_3 + 3Na_2CO_3 + 3CS_2 = Na_6Al_2S_6 + 6CO_2.$$

Das Ende der Reaction gibt sich dadurch zu erkennen, dass die Kohlensäureproduction aufhört und dafür der Schwefelkohlenstoff unzersetzt überdestillirt, so dass derselbe in einem gekühlten Vorstoss zurückgewonnen werden kann. — Durch eine Hohlspindel S und Rohrmündung O entweichen die Abgase nach einem Sammelgefäss unter Wasserverschluss. Ein Zusammenbacken der Sulfide kann durch Drehung der Hohlspindel S um ihre Mittelachse, mit der an ihrem unteren Ende ein Conus k_2 mit Ansätzen a verbunden ist, und durch das Zahnradgetriebe $z_2 z_3$ verhütet werden. Es empfiehlt sich, die Elektrolyse der nach dem eben beschriebenen Verfahren dargestellten Doppelsulfide ihrer bekanntlich sehr geringen Luftbeständigkeit wegen in demselben Apparate, in dem sie erzeugt wurden, unter Luftabschluss vorzunehmen. Ein geeignetes Lösungsmittel wird in F aufgegeben, so dass dasselbe durch wiederholtes Heben der Hohlspindel S und damit des Ventilkegels K_1, ohne Luft einzulassen, in den Tiegel T über das Doppelsulfid gelangen kann. Durch Heben bez. Senken der Hohlspindel S ist es gleichzeitig ermöglicht, die Stellung der an ihrem untersten Ende angebrachten Kohlenanode entsprechend zu reguliren. Die positive Zuleitung befindet sich in einem eigenen, in die Hohlspindel S eingebauten Zuleitungskanälchen. — Das Reductionsgefäss T kann aus einem feuerfesten Thon (etwa hessischem Thon oder dgl.) bestehen und ist innen mit Graphitkohlenmasse ausgekleidet. Während der Elektrolyse, zu der nur eine geringe Spannung erforderlich ist, wird von Zeit zu Zeit ein Ventilabschlussorgan v niedergeschraubt, so dass durch Kanal K das flüssige Metall abgestochen werden kann. Die Anode besteht aus reiner Kohle die Kathode ist die innere Auskleidung des Reductionsgefässes T.

Fig. 37.

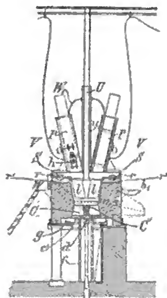
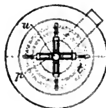


Fig. 38.



Elektrischer Ofen zur Herstellung von Aluminium u. dgl. von R. Urbanitzky und A. Fellner (D. R. P. Nr. 82164) besteht aus einem ganz kurzen, aus basischem, nicht leitendem Material b^1 (Fig. 37 u. 38) hergestellten Schacht, dessen Boden durch einen keilförmigen, aus Kohle bestehenden Körper c gebildet wird, der auf einer Kupferplatte c^1 ruht, welch letztere einen Ansatz d zur Befestigung des durch das Scharmotterohr f geschützten, isolirten Kabels e trägt. Die Kupferplatte c^1 wird durch Scharmottekeile g an den Boden c angedrückt, wodurch dieser in die untere Schachtöffnung hineingedrückt wird. Die posi-

tiven, aus hochkantig gestellten Kohlenbalken bestehenden Elektroden *l* sind mittels ihrer Führungen *p* an einem Deckel *r* befestigt, welcher auf Kugeln *s* aufruht, die in eine Rinne *t* der an der Schachtmündung angeordneten Unterlagsplatte r^1 eingesetzt sind, so zwar, dass der Deckel um seine senkrechte Mittelachse leicht gedreht werden kann. Der Deckel *r*, sowie die Unterlagsplatte r^1 und die Führungen *p* sind hohl ausgeführt und werden beständig von Kühlwasser durchströmt. In der Mitte des Deckels *r* ist ein senkrechtes Rohr *u* angeordnet, welches zur Ableitung der sich entwickelnden Gase, sowie zum Einführen der Thonerde in den Ofen dient und von einem Kühlmantel u^1 umgeben ist. (Z. angew. 1895, *480.)

Elektrolytische Aluminiumgewinnung. J. W. Richards (J. Frankl. 137, 51) bestimmte das spec. Gew. der in Frage kommenden Stoffe:

	Geschmolzen	Erstarrt
Käufliches Aluminium	2,54	2,66
Käuflicher grönländischer Kryolith	2,08	2,92
Kryolith mit Thonerde gesättigt	2,35	2,90
Kryolith mit Aluminiumfluorid $Al_2F_6 . 6NaF + 2Al_2F = 3(Al_2F_6 . 2NaF)$	1,97	2,96
Dasselbe Salzgemisch mit Thonerde gesättigt .	2,14	2,98

Reduction von Aluminiumverbindungen durch Elektrolyse auf schmelzflüssigem Wege nach F. A. Gooch und L. Waldo (D. R. P. Nr. 82 148). Für die Reduction sind die Halogenverbindungen des Aluminiums und von diesen wiederum das Chloraluminium und Fluoraluminium besonders geeignet. Es empfiehlt sich, Wasserstoff in gebundenem Zustande in geeigneten Salzen anzuwenden, die Wasser als Krystallisations- oder Constitutionswasser oder beides enthalten. Als Beispiel soll wasserhaltiges Chloraluminium gewählt werden. Chloraluminium von der Formel $Al_2Cl_6 + 12H_2O$ soll für den Zweck ganz besonders geeignet sein. (Z. angew. 1895, *516.)

Nach ferneren Angaben derselben (D. R. P. Nr. 82 355) verwenden sie eine Feuerung *F* (Fig. 39 u. 40 S. 206) mit Feuerkiste *f* und der Oeffnung f^1 in der Decke derselben zur Aufnahme eines kegelförmigen Schmelztiegels *A*. Von dem Kessel *T* kann Dampf durch ein Rohr *H* in den durch den Hahn *t* regelbarer Menge entnommen werden. SS^1 sind die Klemmen für die Leitungen *NP*. — Die Schmelze *B* wird bei der Reduction von Chloraluminium durch Schmelzen in dem Tiegel *A* von Chloraluminium und dem Chlorid eines Alkalimetalles (zweckmässig Natrium) oder eines Alkalierdmetalles mit Fluoraluminium und Fluornatrium hergestellt. Ein bequemer Weg, eine geeignete Schmelze zu erzeugen, ist, das Doppelchlorid von Aluminium und Natrium ($2NaCl, Al_2Cl_6$) mit Kryolith zusammenzubringen. Es empfiehlt sich, der Mischung einen weiteren Zusatz von Chlornatrium im Ueberschuss gegenüber der Menge beizu-

geben, die nothwendig ist, um das Doppelchlorid zu bilden, z. B. 15 Th. Doppelchlorid von Aluminium und Natrium, 55 Th. Kryolith und 30 Th. Chlornatrium. — Die Anwendung von Kryolith oder der Fluoride von Aluminium und Natrium in der Schmelze geschieht, weil bei Eintreten

Fig. 39.

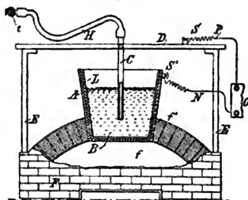
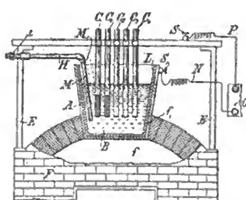


Fig. 40.



der Elektrolyse das Aluminium schmilzt und zu Kugeln zusammenfliesst, während, wenn die Schmelze nur die genannten Chloride enthält, das Aluminium in Form von Pulver erhalten wird, welches noch weiter zu behandeln ist, um das marktfähige Aluminium zu gewinnen. Der Zweck des Zusatzes von Chlornatrium im Ueberschuss zu der Schmelze ist, dieselbe flüssiger zu machen; auch dient dieselbe zum Verdünnen des Kryoliths. Für Chlornatrium oder einen Theil desselben kann man einen gewissen Antheil von Chlorkalium oder eines anderen Chloralkalimetalles anwenden, z. B.:

Kryolith	55 Th.
Chloraluminium	12 „
Chlornatrium	19 „
Chlorkalium	14 „

Der zur Anordnung kommende Schmelztiegel *A* besteht aus einem Eisenkessel, welcher mit verdichteter Kohle ausgelegt ist. Dieser Kohlebelag *L* dient als Kathode, indem das Eisen des Kessels durch die Leiter *N* mit dem negativen Pol der Elektricitätsquelle *O* verbunden wird. Die Anode *C* ist ein Kohlerohr, welches theilweise in das Bad *B* eintaucht. Diese Anode *C* wird an eine Eisenstange *D* aufgehängt, die über dem Schmelztiegel von hölzernen Trägern *E* gehalten wird. Die Stange *D* ist durch die Leitung *P* mit dem positiven Pol der Elektricitätsquelle verbunden. Durch das Anodenrohr tritt auch der Wasserdamqf in die Schmelze ein. Unter Umständen kann auch eine Anzahl getrennter Kohlen *C* die Anode bilden, die an die Stange *D* aufgehängt sind. An Stelle einer Kohleanode kann auch eine Anode aus einem anderen Stoff, wie Platin, angewendet werden. Die Feuerung *F* bringt die eingebrachten Stoffe zum Schmelzen und erhält sie auf matter Rothglut. Indessen kann man die Stoffe auch in einem getrennten Apparate schmelzen und dieselben geschmolzen in den Behälter bringen, wobei für die Aufrechterhaltung der Schmelze zu sorgen ist. — Wenn der elektrische Strom

durch die Schmelze geht, so wird Aluminium an der Kathode niedergeschlagen und die Halogene (besonders Chlor) werden an der Anode freigesetzt. Um diese Gase zu beseitigen, wird der Schmelze Wasserdampf zugeleitet. Es wird zweckmässig eine der Länge nach durchbohrte Kohlestange *C* als Anode angewendet und der Dampf wird durch dieselbe wie durch ein Rohr streichen gelassen, indem dasselbe mit dem Dampfrohr *H* in Verbindung gebracht wird. Der Dampf kann auch durch ein besonderes Rohr *M* (Fig. 40) zugeleitet werden. Wo die Zuführung des Dampfes an der Oberfläche der Schmelze erfolgt, kann er durch das Rohr M^1 geleitet werden, in welchem Falle das Rohr *M* fortfallen kann. Es kann das Dampfrohr auch ganz entbehrt und zerstäubtes Wasser auf die Oberfläche der Schmelze gerichtet werden, da dasselbe schnell verdampft. — Die Halogene, welche durch die Elektrolyse der Schmelze freigesetzt sind, verbinden sich mit dem Wasserstoffantheil des Dampfes und entweichen an der Anode in Form von Chlor- oder Fluorwasserstoffsäuren. Es hat sich angeblich bei der praktischen Ausführung des Verfahrens gezeigt, dass bei der Benutzung der vorgenannten Schmelzen an der Anode fast ausschliesslich Chlorwasserstoffsäure mit nur geringen Spuren Fluor oder Fluorverbindungen erzeugt wird. Hieraus folgt, dass das an der Kathode niedergeschlagene Aluminium hauptsächlich von dem Chloraluminium in der Schmelze herrührt, so dass durch zeitweisen ausreichenden Zusatz von Chloraluminium (Al_2Cl_6) zu der Schmelze man dieselbe soweit ergänzen kann, dass das Verfahren eine längere Zeit hindurch continuirlich durchgeführt werden kann. Ein Ueberschuss an Chloraluminium hat keine nachtheiligen Folgen, da er nach und nach aufgebraucht wird. — Bei dem Verfahren wird ein elektrischer Strom von niedriger elektromotorischer Kraft, gewöhnlich 4 bis 10 Volts, angewendet. (Vgl. Elektrochemie.)

Um Aluminium auf galvanischem Wege mit Metallen zu überziehen, wird nach C. Oppermann (D. R. P. Nr. 82 423) dasselbe nach sorgfältiger Reinigung zunächst in ein Bad, bestehend aus einer Lösung eines Quecksilbersalzes in Cyankalium, getaucht, dann in Wasser gewaschen und nun erst als Kathode in einem das niederzuschlagende Metall in Lösung enthaltenden galvanischen Bade gewöhnlicher Zusammensetzung der eigentlichen Galvanisirung unterworfen. Zur besseren Reinigung der Aluminiumoberfläche kann dem Vorbade eine geringe Menge Ammoniak hinzugefügt werden.

Wolfram und Kupfer enthaltende Aluminiumlegirung von R. J. Roman (D. R. P. Nr. 82 819) stellt angeblich eine leichte und absolut säurebeständige Legirung dar, welche die Festigung einer guten Phosphor- oder Manganbronze besitzt und sich ohne Schwierigkeit mechanisch verarbeiten, besonders walzen, schmieden, drücken, drehen, hobeln, feilen, giessen, treiben, stanzen, punzen, prägen und ziehen lässt. Wolframsäure wird, unter Verwendung von Kryolith als Flussmittel, reducirt und dem Bade, sobald es ganz dünnflüssig geworden, soviel Aluminium zugefügt, dass eine 10proc. Aluminiumverbindung entsteht.

Gleichzeitig legirt man eine gegebene Menge Aluminium mit einer entsprechenden Menge elektrolytischen Kupfers und schmilzt die erhaltenen beiden Legirungen in solchem Verhältniss mit reinem Aluminium zusammen, dass die Schmelze nicht weniger als 94 bis 95 Proc. reines Aluminium enthält. Das Verhältniss von Kupfer zu Wolfram ist entsprechend den gewünschten mechanischen Eigenschaften der Legirung zu wechseln. Ist reine Wolframsäure und elektrolytisches Kupfer nicht zur Verfügung, so setzt man zweckmässig als Raffinirmittel Zinn und Antimon hinzu, welche, behufs leichterer Verschmelzung, mit einer geringen Menge Aluminium als Flussmittel versetzt werden können.

Zum Löthen von Aluminium wird nach O. Nicolai (D. R. P. Nr. 81 093) eine Mischung von Chlorzink und Chlornatrium auf die Löthstelle gebracht, worauf die zu verbindenden Aluminiumtheile mittels einer Stichflamme in gewöhnlicher Weise zusammengelöthet werden.

Widerstandsfähigkeit von Aluminiumlegirungen gegen Säuren und Salze ist nach J. W. Richards (J. Frankl. 139, 69) grösser als die von Neusilber.

Verhalten des Aluminiums gegen Wasser u. dgl. prüfte E. Donath (Dingl. 295, Sonderabdr.). Es erscheint zweifellos, dass Aluminium von der Beschaffenheit und dem Grade der Reinheit, wie er dem Aluminiumhartblech entspricht, in der Form, in der es thatsächlich zur Verwendung gelangt, durch luftfreies, kochendes, destillirtes Wasser keine Veränderung erfährt, während es von kochendem, natürlichen Wasser mehr oder minder verändert und angegriffen wird. Gypshaltiges Wasser wirkte gar nicht, Chloride stärker, Nitrate aber ziemlich bedeutend auf Aluminiumblech. Es lässt sich demnach gegen die Verwendung des Aluminiums zu Kochgeschirren vom hygienischen Standpunkte allein kein gewichtigerer Einwurf erheben, zum Mindesten keiner, der schwerwiegender wäre, wie der, der gegen die Verwendung unzweckmässig emaillirter Gefässe geltend gemacht werden kann. — Versuche ergaben ferner, dass Fette und Fettsäuren selbst bei Zutritt von Luft nahezu ohne jede Einwirkung auf Aluminium sind; das Aluminium kann in dieser Richtung als das widerstandsfähigste aller unserer technisch verwendeten Metalle angesehen werden. Das Aluminium eignet sich daher besonders zur Erzeugung von Versandgefässen für Fette und fettreiche Producte, sodann in Form von Aluminiumfolie als zweckmässigstes Emballagirungsmittel für fetthaltige Nahrungsmittel und Conserven; es wird ferner ausser den bereits bekannten noch weitere Verwendungen als zweckmässiges Constructionsmaterial für manche Zwecke der Fettindustrie finden, zum Umschmelzen von Fetten und Fettsäuren, zu Leitungsröhren für solche, zu Krystallisirtassen für Fettsäuren statt der bisherigen verzinnten oder emaillirten Gefässe, welche, abgesehen von ihrer Schwere, noch den Nachtheil haben, dass bei der geringsten Verletzung des Ueberzuges sofort ein energischer Angriff des Eisens und deshalb Missfärbung der Fettsäuren erfolgt. — Bei dem Umstande, dass schon geringe Mengen gewisser färbender Metalloxyde auf die Eigenschaften der Carbolsäure

einen Einfluss besitzen, wurde schliesslich noch das Verhalten geschmolzenen reinen wasserfreien Phenols, sowie einer 10proc. kochenden Phenollösung in beiden Fällen bei 60stündiger Einwirkung und häufigerem Lüften untersucht. Geschmolzenes wasserfreies Phenol zeigte nicht die geringste Einwirkung, weder Gewichtszunahme noch Abnahme oder äussere Veränderung der Oberfläche; dagegen war bei den kochenden 10proc. Phenollösungen die Bildung mehrerer kleiner, gelblich gefärbter Fleckchen wahrzunehmen, wobei der Probeblechstreifen von 7,9501 g eine Gewichtsabnahme von 0,0051 g zeigte.

Aluminium und Phenol. Nach Zmerzlikar (Z. angew. 1895, 468) ist es unrichtig, dass sich Aluminium gegen Carbolsäure widerstandsfähig erweise, im Gegentheil wird Aluminium vom Phenol unter lebhafter, selbst stürmischer Reaction und Wasserstoffentwickelung gelöst.

Kupfer.

Kupferlasurgruben bei Wallerfangen beschreibt E. Jensch (Z. angew. 1895, 292).

Erzlagerstätten von Nagybánya in Ungarn beschreibt eingehend G. Szellemy (Z. Geol. 1895, 17); dieselben liefern viel Blei, Kupfer, Silber und auch Gold.

Röstvorrichtung für Gruss oder Klein von Kupfererzen u. dgl. nach Ch. Vattier (D. R. P. Nr. 77 882).

Kernrösten erklärt Howe (Eng. Min. Febr. 1895) in folgender Weise. Wenn die Temperatur so weit steigt, dass sich der Kies entzündet, bei welcher Temperatur das Eisen und der Schwefel anfangen sich zu oxydiren, so oxydiren sich diese an der Aussenseite zuerst, da nur sie allein der umgebenden Atmosphäre ausgesetzt ist. Das Eisen, bei seiner stärkeren Verwandtschaft zum Sauerstoff, nimmt früher Sauerstoff auf, als das Kupfer nach den bekannten Oxydationsvorgängen gemischter Eisen- und Kupferschwefelungen, welche Neigung haben, Eisenoxyd und Schwefelkupfer zu bilden. Jedes Theilchen Schwefeleisen bleibt nun wohl beim Oxydiren an der Stelle, wo es sich befindet und bildet hier einen unschmelzbaren porösen Theil Eisenoxyd, und so hat man die Aussenseite des Stückes in zwei verschiedenen Theilen, kleine Theilchen Eisenoxyd, die so zu sagen einen kleinen beginnenden Wald bilden, und zwischen ihren Stämmen und um ihre Zweige eine Schicht von Schwefelungen, die durch Ausscheidung eines Theiles Eisen an Kupfer reicher geworden ist. Nun wird diese Schicht angereichertes Schwefelkupfer bei der vorhandenen Temperatur hinreichend flüssig oder wenigstens teigig, um den Gesetzen der Oberflächenanziehung zu folgen, und begibt sich das Schwefelkupfer an die noch dichte Masse des unzersetzten Kieses und verlässt die Zweige von porösem Eisenoxyd an der Aussenseite des Stückes, so hat der erste Schritt des Vorrückens des Kupfers von aussen nach innen stattgefunden. In dem Grade, in welchem bei fortschreitender

Röstung der poröse Wald von Eisenoxyd nach innen hin wächst, in demselben Grade zieht sich auch in Folge der Oberflächenanziehung das Schwefelkupfer nach innen und legt sich an den noch unzersetzten Kern. (Vgl. Bergh. Zg. 1895, 299.)

Mansfelder Verhüttung beschreibt K. Heine (Z. angew. 1895, 335). Der Kupferschiefer hat folgende Zusammensetzung:

SiO_2	=	29,0	bis	38,0	Proc.
Al_2O_3	=	11,0	„	16,0	„
CaO	=	11,0	„	14,0	„
MgO	=	2,25	„	3,5	„
CO_2	=	7,0	„	13,5	„
Fe	=	0,85	„	3,31	„
Cu	=	2,01	„	2,93	„
Ag	=	0,010	„	0,021	„
S	=	2,15	„	4,97	„
Bitumen und Glühverlust	=	10,0	„	17,0	„

Zn, Pb, Mn, Ni, Co wurden quantitativ nicht bestimmt.

Nachdem von den zu den Hütten gelieferten Schiefern eine Durchschnittsprobe entnommen ist, die sofort zunächst roh auf der Hütte selbst und später genau im Centrallaboratorium zu Eisleben untersucht wird, werden die gewonnenen Minern in langen schmalen Haufen gebrannt, wobei das Bitumen die Verbrennung nach dem Anzünden unterhält. Hierbei wird ausser dem Bitumen der grösste Theil der Kohlensäure und ein Theil Schwefel entfernt. Analysen der gebrannten Schiefer ergaben:

SiO_2	=	49,0	bis	53,00	Proc.
Al_2O_3	=	15,30	„	18,00	„
CaO	=	10,00	„	18,00	„
Fe_2O_3	=		etwa	8,00	„
MgO	=	3,30	bis	4,65	„

Schwefelmetalle nicht bestimmt.

Die gebrannten Schiefer werden ohne Zuschlag in Schachtöfen geschmolzen und hierbei einestheils Rohschlacke und andererseits Kupferstein, ein Gemenge geschwefelter Metalle erzeugt. Eine Analyse der Rohschlacke ergab:

SiO_2	= 47,630	PbO	= 0,232
Al_2O_3	= 14,825	FeO	= 4,725
CaO	= 18,380	ZnO	= 1,165
MgO	= 6,732	MnO	= 0,697
Cu_2O	= 0,289	NiO, CoO	= 0,063

Dieselbe wird theils direct auf die Halde gestürzt, theils langsam abgekühlt („getempert") als dem Basalt an Härte nahestehendes Pflaster- und Wegebaumaterial verwandt. — Die Metalle finden sich zum weitaus grössten Theile im Kupferstein im geschwefelten Zustande. Die Analyse eines solchen ergab:

Cu	= 41,360	Proc.	Zn	= 3,711	Proc.
Ag	= 0,226	„	Ni	= 0,300	„
Pb	= 0,537	„	Co	= 0,292	„
Fe	= 24,225	„	As	= 0,080	„
Mn	= 0,850	„	S	= 25,815	„

Man erzielt ungefähr 7,5 Proc. der verschmolzenen Minern an Kupferstein und demnach für 1 t Schiefer durchschnittlich 30,20 k Kupfer und 0,176 k Silber (= 0,586 Proc. des Kupfers). Der Kupferstein wird nun in Kilns (Schachtöfen von etwa 3 m Höhe) durch Rösten entschwefelt und die Röstgase, welche etwa 4 bis 5 Proc. SO_2 enthalten, auf Schwefelsäure in bekannter Weise verarbeitet. Der erhaltende „Rost“ enthält noch immer Kupfer und Silber an Schwefel gebunden und wird nun behufs Verschlackung bez. Verflüchtigung der Nebenbestandtheile unter Zuschlag von Quarzsand niedergeschmolzen („gespurt“). Hierbei scheidet sich ein Kupfer von 94 Proc. Cu und etwa 0,9 Ag als Bodenkupfer ab, während die Hauptmasse des Kupfers und Silbers als Schwefelverbindungen nebst kleinen Mengen der verunreinigenden Metalle in den Spurstein übergeht. Die zu entfernenden, durch die vorherige Röstung oxydirten Metalle gehen als Silicate in die Spurschlacke, welche etwa 3 bis 4 Proc. Cu und 0,005 Proc. Ag enthält und in die Rohschmelzarbeit zurückgeht. Der etwa 73 bis 76 Proc. Cu und 0,44 Proc. Ag enthaltende Spurstein wird nach dem Ziervogel'schen Verfahren entsilbert, indem er auf Kugelmühlen feinst gemahlen, einem äusserst penibeln, oxydirenden Röstprocess ausgesetzt wird, wobei sich zunächst Kupfer- und Eisenvitriol bilden, welche dann wieder sich zersetzen, während nun Silbervitriol entsteht. Das Silbervitriol wird mit Wasser ausgelaugt und durch Kupfer zersetzt, das entstandene Silber gepresst, geglüht und in Barren gegossen als „Brandsilber“ von 999 bis 999,5 Tausendsteln in den Handel gebracht. Die Rückstände von der Entsilberung werden (mit etwa 0,017 Proc. Silber) direct auf Raffinad verarbeitet. Zu dem Zwecke werden sie getrocknet, mit 8 bis 9 Proc. Steinkohle gemengt und in Flammöfen niedergeschmolzen. Hierbei wird das Kupferoxyd reducirt und der Haupttheil der noch vorhandenen fremden Metalloxyde durch die Asche der Steinkohlen und die Kieselsäure des Quarzsandes verschlackt. Die hierbei entstehende Schlacke wird als Raffinirkrätze auf ein geringeres Kupfer verarbeitet. Zugleich wird ein grosser Theil der im Schmelzgut noch vorhandenen SO_2 entfernt. Um dieselbe jedoch völlig zu entfernen, wird das Kupfer gepolt, indem in die geschmolzene Masse eine Stange Holz so gebracht wird, dass dieselbe auf der hinteren Hälfte des Herdes fest aufliegt. Durch die entstehenden Kohlenoxyd- und Kohlenwasserstoffgase wird einestheils die SO_2 entfernt, anderntheils kleine Mengen von Cu_2O reducirt. Schliesslich wird nach Erhöhung der Temperatur ausgeschöpft. Das resultirende Kupfer als Mansfelder Raffinad A bezeichnet (MRA) enthält:

					Das aus der Raffinirkrätze erhaltene Kupfer (MRB) setzt sich zusammen aus	
Cu =	99,587	99.724	99,751	99,764	99,213	99,310
Ag =	0,025	0,027	0,025	0,027	0,015	0,011
Ni =	0,240	0,134	0,107	0,109	0,427	0,396
Pb =	0,049	0,035	0,034	0,029	0,163	0,145
Fe =	0,016	0,012	0,013	0,014	?	?
S	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur

Die Mansfelder Kupferschiefer bauende Gewerkschaft beschäftigte Ende 1892 etwa 17 000 Arbeiter. Gefördert wurden in 1892 499 936 t Schiefer, wozu 1 357 800 qm Flötz verhauen werden mussten (für 1 t 2,72 qm). Erzeugt wurden: Kupfer 15 466,6 t, Silber 86 137 k (0,999 Feinheit), 50° Schwefelsäure 17 539 t. Im Ganzen waren 318 Dampfmaschinen mit über 15 000 Pferdekräften im Gange [1]).

Kupfergewinnung der Mitterberger Kupfergewerkschaft beschreibt C. A. Hering (Bergh. Zg. 1895, 216). Die Erze werden zum Theil geröstet und zum Theil roh über einem Rundschachtofen mit zwei Vorherden verschmolzen, wobei man einen rund 40 Proc. Kupfer enthaltenden Rohstein und Schlacken mit 0,3 bis 0,5 Proc. Kupfer erzeugt. Der Rohstein wird zum Theil geröstet und dann mit rohem Rohstein vermischt im Flammofen auf Concentrationsstein von etwas über 70 Proc. Kupfer verschmolzen. Der Concentrationsstein wurde früher in derselben Weise zum Theil geröstet, zum Theil roh vermengt im Flammofen, gemäss der Reactionsgleichung $2CuO + CuS = 3Cu + SO_2$, auf Rohkupfer verschmolzen; neuerdings aber wird er nur roh in den Schwarzkupferflammofen eingesetzt und hierin auf Metall verblasen. Es entsteht hierbei ein ziemlich reines hochhaltiges Rohkupfer, das dann im Flammofen raffinirt wird.

Metallbergbau und Hüttenbetrieb, namentlich auch die Kupfergewinnung in den Vereinigten Staaten Nordamerikas beschreibt sehr eingehend Oberbergrath J. Bräuning (Z. Bergh. 1894, 243); auf die werthvolle Abhandlung sei besonders verwiesen.

---

1) Leider hat die Mansfeld'sche Kupferschiefer bauende Gewerkschaft unter der Ungunst der Zeitverhältnisse und widrigen Naturereignissen zu leiden. Während 1871 1 k Silber 180 Mk. kostete, die Tonne Kupfer 1800 Mk., waren die Preise im Durchschnitt von 1892 auf etwa 116 und 1005 Mk. und Ende 1894 auf 82 und 840 Mk. gesunken, so dass der Betrieb durchaus nicht mehr lohnt. Hierzu kam, dass in letzter Zeit die Wasserhaltung immer grössere Aufwendungen verlangte, ja dass verschiedene Schächte ersoffen und nur mit Mühe wieder ausgepumpt werden konnten. Während im Jahre 1891 wieder ein starker Wassereinbruch in die östlichsten Schächte stattgefunden hatte, fing plötzlich der etwa $1^1/_2$ Meile davon entfernte salzige See abzulaufen und zwar so schnell, dass seit Februar 1892 in 407 Tagen der Wasserspiegel um 3 m sank, wobei an einzelnen Tagen eine Senkung von 29 mm stattfand. Es war kein Zweifel mehr möglich, dass die Wasser des Sees durch unterirdische Höhlen (sog. Schlottenzüge) in die Schächte abliefen. Die Schlotten waren durch das Sinken des abgebauten Feldes geöffnet. Obgleich die Wasserhaltungsmaschinen bis zu 76 cbm in der Minute schafften, so war es doch nicht möglich, die Wasser hinabzuziehen. Die Gewerkschaft wollte den See auspumpen, aber ehe die Einigung mit den Besitzern stattfand, war der See fast völlig abgelaufen. Diese Unmengen Wasser laugten nun aber die im Gyps der Zechsteinformation fast stets vorhandenen Salze (auch die Schlotten waren einst von Salz erfüllt) auf und kamen als 13 Proc. Salze enthaltende Lösung zu Tage. Dass bei der colossalen Wassermenge (der salzige See war $8^3/_4$ qkm gross bei etwa 6 m Durchschnittstiefe) colossale Hohlräume entstehen mussten, ist klar und schliesslich mussten dieselben, falls die Decken sich nicht mehr tragen konnten, zusammenstürzen und ihren Einfluss, trotz der Stärke der überlagernden Erdschichten, auf der Erdoberfläche kundgeben.

Herd in Schmelzflammöfen zur Concentration des Kupfersteines u. dgl. stellt Hering (das. S. 296) aus Gewölbesteinen her. — Schachtschmelzofen von Froser & Chalmers (Bergh. Zg. 1895, *76). — Die Trennung geschmolzener Metalle will J. A. Mays (D. R. P. Nr. 80 041) durch Schleudermaschinen bewerkstelligen.

Die Kupferwerke im Pinzgau bespricht eingehend, besonders geschichtlich E. Priwoznik (Technol. Gew. 1895, *212).

Siemens'sche Kupferwerke zu Kedabeg beschreibt Couharévitch (Rev. univ. 1895, 176). Die etwa 7 Proc. Kupfer enthaltenen Erze werden in Siemens'schen Naphtaöfen verschmolzen. Anfangs verwendete man nur Naphtarückstände (Massut), dann aber auch Naphta (Petroleum) selbst, aus dem Petroleumbassin von Nieder-Transkaukasien herbeigeschafft (40 t in 24 Stunden). Der Naphtaofen hat einen runden Herd mit Quarzsohle und ein hohes Gewölbe. Zwei Dampfinjectoren und zwei Winddüsen, symmetrisch an der Hinterseite des Ofens, blasen Luft und Naphta ein wenig schräg gegen die Vorderwand, so dass jeder der beiden Naphtastrahlen entflammt; nachdem er fast diametral den runden Raum durchlaufen hat, dreht er sich dann im Halbkreis herum in doppelter Curve und entweicht an derselben Seite, an welcher die Naphtaströme eintreten, zwischen denselben in einen aufsteigenden Kanal, in welchem sich das zu röstende Erz befindet, in den Schornstein. Das Röstgut muss aus dem Kanal entleert und in den Schmelzofen gebracht werden. Bei einer Veränderung des Querschnittes des Kanals könnte das Röstgut direct heiss in den Ofen gelangen. In 24 Stunden verschmilzt man 40 t Erze auf Stein mit 23 bis 25 Proc. Kupfer mit Kostenaufwand von 95 Frcs. die Tonne, das Rösten der rohen Erze einbegriffen. Durch Anwendung von Naphta statt Holzkohle hat man eine Ersparung von 60 Proc. erzielt. Der erste Naphtaofen kostete 50 000, der zweite 42 000 Frcs. Der Stein wird im Flammofen nach englischer Art weiter auf Kupfer verarbeitet und dieses auf der Hütte zu Kalakant, wo Wasserkraft vorhanden, elektrolysirt. Eine Turbine von 80 Pf. treibt eine Dynamomaschine von Siemens & Halske mit 750 Touren, welche einen Strom von 400 Ampère und 35 Volt gibt. Der Elektrolyt wird erhalten durch Auslaugen armer Erze mit wenig Schwefelsäure und enthält 4 Proc. Kupfer und 3 Proc. Schwefelsäure. Man erhält täglich 325 k Kupfer, chemisch rein, und 200 g Silber. Man hat auch eine grosse elektrolytische Anstalt mit 500 Pf. zur Elektrolyse roher Erze errichtet.

Kupferraffinirung. Versuche von A. Gibb (Iron Trad. Rev. 1895) ergaben, dass von den auf die Qualität des Kupfers so nachtheilig wirkenden Metallen sich durch Anreicherung in den „bottoms" am gründlichsten das Zinn beseitigen lässt. Sodann kommen der Reihe nach: Antimon, Arsen und Wismuth. Wenn durch Unterbrechung des Röstschmelzens bei einer etwa 20proc. Ausscheidung von Kupfer die Bildung der Kupferböden verursacht wird, so entsteht ein ungemein reiner Stein

(spongy regulus), welcher bei nachherigem Rösten ein Kupfer liefert, welches um 90 Proc. weniger Zinn und um 80 Proc. weniger Antimon enthalten wird als dasjenige Kupfer, welches ohne die Unterbrechung des Röstschmelzens gewonnen worden wäre. Werden auf diese Weise 25 Proc. des gesammten Kupferinhaltes als „bottoms" abgeschieden, und wird aus dem dabei erhaltenen Regulus Kupfer erzeugt, so hält es 60 Proc. weniger Arsen. Bei einer Ausscheidung von 16 Proc. Kupfer als „bottom", wird das durch die Verarbeitung des Steines erhaltene Kupfer um 43 Proc. weniger Wismuth enthalten als es in dem Falle enthalten würde, wenn auf eine Kupferbödenbildung nicht gearbeitet worden wäre. Die Absonderung des Bodenkupfers bietet somit ein Mittel zur Ausscheidung der fremden Metalle. Es muss aber die Menge des ausgeschiedenen Kupfers stets unter Berücksichtigung der vorhandenen Metalle ermittelt werden. Man würde beispielsweise bezüglich der Wegschaffung des Antimons wenig erreichen, wenn die Bodenkupferbildung mit über 20 Proc. des ganzen Kupfers gewählt wäre. Etwas Aehnliches gilt von der Beseitigung des Arsens und des Wismuths; die Anreicherung der beiden Metalle hört bei 25 bez. 16 Proc. des ausgeschiedenen Kupfers auf. Bei einer Ausscheidung von 35 Proc. des ganzen Kupfers als „bottoms" wird sogar die Anreicherung des Arsens wieder vermindert. Bei dem Waleser Process sollte daher die Ausscheidung des Kupfers zum Zwecke der Kupferbödenbildung 20 Proc. des gesammten Kupferinhaltes der Charge nicht übersteigen, weil sonst nicht nur die Quantität, sondern auch für gewisse Fälle die Qualität des „Best selected"-Kupfers darunter leidet. (Vgl. Oesterr. Bergh. 1895, 453.)

Elektrolytische Kupfergewinnung. Fuhrmann (Z. Bergh. 1894, 286) macht über die elektrolytische Kupfergewinnung in Nordamerika folgende Angaben: Die Elektrolyse geschieht allgemein auf den Werken des Ostens wie des Westens nach zwei verschiedenen Methoden, von denen die eine als die europäische, die andere als die specifisch amerikanische zu bezeichnen ist. Im ersteren Falle ist die Anordnung der Zellen, die Aufhängung der Anoden und Kathoden ähnlich wie bei uns. Dagegen sind die Dynamomaschinen auf eine geringere Spannung, aber weit grössere Stromstärke construirt als die hiesigen, und die Leitungen deshalb sehr kräftig. Die Stromstärke misst für 1 qm 100 bis 160 Amp. und beträgt demnach das Mehrfache der in Deutschland gebräuchlichen. Die Auflösung und Abscheidung des Kupfers geht deshalb viel schneller vor sich. In Folge dieser Beschleunigung ist der Kupferniederschlag auf der Kathode nicht so gleichmässig und feinkörnig, wie in unseren Anlagen; es bilden sich warzenartige kleinere und grössere Auswüchse, welche öfters Lauge einschliessen, aus der sich Kupfersulfat niederschlägt. Deshalb muss das amerikanische elektrolytische Kupfer geschmolzen und nachraffinirt werden, während das langsamer erzeugte europäische Metall so, wie es aus der Anstalt kommt, verkauft wird und als solches einen Vorzugspreis gegen andere Sorten bedingt. Uebereinstimmend mit diesem Verfahren ist der alte Process

der Baltimore Copper Smelting and Rolling Mill, des bedeutendsten Kupferraffinirwerkes der Vereinigten Staaten, welches in der Nähe von Baltimore an der Chesapeake Bay belegen und mit vorzüglichen Anschlüssen auf dem See- wie Eisenbahnwege versehen ist. Dasselbe stellte im J. 1892 über 22 000 t Kupfer neben einer bedeutenden Menge von Kupfervitriol und Schwefelsäure dar. Als Material dienen fast ausschliesslich Kupfersteine der Anaconda-Company in Montana mit einem Gehalte von 55 bis 60 Proc. Kupfer, 0,1 bis 0,15 Proc. Silber und wenig Gold. Die Röstung des gepulverten Gutes geschieht in gewöhnlichen Fortschaufelungsöfen und seine weitere Verarbeitung in Flammöfen zuerst auf weissen Stein, dann auf Schwarzkupfer und zuletzt auf Anodenkupfer mit dem hohen Gehalt von 99 Proc. Metall. Der langsam und sehr vorsichtig geführte Process bezweckt die möglichste Entfernung der Verunreinigungen des Steins, also des Antimons, Arsens, Eisens und Wismuths. — Nur der kleinere Theil der Anoden, etwa 3000 bis 4000 t, wird nach der alten oder europäischen Methode unter Anwendung grosser Stromstärken geschieden, die Hauptmasse des Kupfers dagegen durch den amerikanischen oder Haiden-Process, wie er nach seinem Erfinder heisst, gewonnen. — Das Princip beruht auf der Fortführung des Stromes von Platte zu Platte, wobei die Lauge die Verbindung zwischen den letzteren bildet. Die Ausführung der Arbeit wird geheim gehalten. Der Process, welcher auch auf der Hütte der Nichols Chemical Company zu Laurel Hill bei Brooklyn und auf den Werken der Anaconda-Gesellschaft in Anwendung steht, gestattet eine ausserordentliche schnelle Ausgewinnung des Kupfers und der Edelmetalle, was bei den hohen Zinsen, welche das in der Industrie angelegte Kapital in Amerika trägt, von besonderer Wichtigkeit ist. — Die Elektrolyse hat nirgends eine so grosse Anwendung als in Nordamerika; abgesehen von dem Lake-Kupfer wird fast sämmtliches Material durch sie gewonnen.

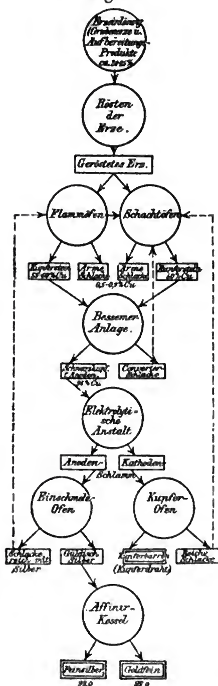
Elektrolyse von Schwarzkupfer. Das Metallhüttenwesen in den Vereinigten Staaten von Nordamerika bespricht eingehend G. Kroupa (Bergh. J. 1894, *276); der sehr beachtenswerthen Abhandlung möge die Beschreibung der Chicago Smelting Co. in Blue Island bei Chicago entnommen werden. Sind die daselbst einlösenden Erze silber- und goldhaltig, so werden sie behufs richtiger Probenahme in einem Gate'schen Steinbrecher zerkleinert und nach der mit dem Bridgman'schen Probenehmer erfolgten Probenahme in Walzenquetschen gemahlen. Die fein zerkleinerten Erze werden in einem Fortschauflungsofen vorgeröstet und dann im Flammofen auf einen Stein mit ungefähr 50 Proc. Kupfer geschmolzen. Dieser Stein wird nach seiner Zerkleinerung wieder geröstet und dann mit Eisenschlacken im Flammofen auf einen Stein von 70 bis 75 Proc. Kupfer concentrirt. Dabei bildet sich schon etwas Bodenkupfer. Der Concentrationsstein wird schliesslich in einem Flammofen auf Schwarzkupfer verschmolzen. Die im Schwarzkupfer und dem Bodenkupfer enthaltenen edlen Metalle werden vom Kupfer mittels Elektrolyse geschieden. Um nun für diese Operation

ein gleichartiges Product zu erhalten, wird das Schwarzkupfer im Raffinirofen bis zur Hochgare raffinirt. Das von den fremden Metallen zum grossen Theile befreite Kupfer wird in Anodenplatten vom beiläufigen Gewichte von 100 k gegossen. Als Kathoden werden dünne Kupferbleche verwendet, welche mit Leinöl und Graphit überstrichen werden. Als Bäder dienen hölzerne Behälter, welche hier in 4 Reihen eingetheilt sind, und zwar:

3 Sätze mit 64 Behältern	192
1 Satz mit 60 Behältern	60
Zusammen Bäder	252

In jedem Bad werden 5 Anodenplatten und 6 Kathodenbleche eingehängt. Der verwendete Strom soll 80 Volt und 600 Ampères haben, was rund 80 Pf. entsprechen würde. In 24 Stunden werden 4,5 bis 5 t Kupfer gewonnen. Sobald sich an den mit dem erwähnten Anstrich versehenen Kathodenblechen eine verhältnissmässig dünne Kupferschicht gebildet hat, so werden die Bleche herausgezogen und der Ueberzug derselben abgestreift. Die Kathodenablagerungen führen in Folge ihrer Form den Namen „skins" (Haut) und gelangen in diesem Zustande in den Handel. — Die Zusammensetzung des Elektrolytes wird geheim gehalten; derselbe muss selbstverständlich der Qualität des Kupfers und der Stromstärke angepasst werden. Die an den Anoden ausgeschiedenen Metalle sammeln sich am Boden der Bäder. Die einzelnen Bäder werden behufs Entleerung aus der Circulation ausgeschaltet, die Lauge fliesst in den Sammelkasten ab, die Platten werden herausgehoben und aus dem Bade der Anodenschlamm ausgetragen. Derselbe wird gut filtrirt, getrocknet und ohne Zuschlag in Graphittiegeln eingeschmolzen. Es werden hier zu diesem Zwecke 2 grössere Graphittiegel übereinander gestellt und in einen eisernen Cylinder gebracht, in welchem sie mittels Oelbrenner erhitzt werden. Der untere Tiegel hat eine Stichöffnung, durch welche der eingeschmolzene Anodenschlamm abgestochen wird. Dieses Product soll 70 Proc. Silber und 1 Proc. Gold halten. Zum Kreislauf des Elektrolytes wird aus dem Sammelkasten die Lauge mittels Montejus in

Fig. 41.



einen höher gelegenen Behälter gehoben, aus welchem die Lauge zum ersten Bad der Serie zufliesst. Die Luftzuführung der Drucktöpfe ist mittels eines Dreiweghahnes regulirbar; der Dreiweghahn wird durch einen Riembetrieb bewegt, wodurch einmal die Füllung, das anderemal jedoch das Heben der Lauge geschehen kann. Die hier verwendeten Dynamomaschinen sind die Weston-Maschinen, welche in Amerika am meisten geschätzt werden.

Elektrolytische Kupfergewinnung mit besonderer Berücksichtigung der Verarbeitung des Anodenschlammes in Amerika beschreibt G. Kroupa (Oesterr. Bergh. 1895, 118), wesentlich nach Angaben von F. Ulké. — Bei dem „Multipleprocess“ hängen die aus silberhaltigem Rohkupfer bestehenden Anoden und die aus reinem Kupfer hergestellten Kathoden lothrecht und abwechselnd. Es ist in der Regel um eine Kathode mehr, als es Anoden gibt. Die Bäder sind aus Holz und mit Blei ausgefüttert. Dieselben sind entweder in eine oder in mehrere Reihen zusammengestellt (Hintereinanderschaltung). Dieser Process ist auf vielen amerikanischen Werken eingeführt; so z. B. auf den Werken der „Balbach Smelting and Refining Company, Newark, N. J.“, „Boston and Montana Consolidated Copper and Silver Mining Company“, Great Falls Montana u. a. m. Die beiden genannten Anstalten erzeugen monatlich 650 bez. 550 t Elektrolytkupfer. — In dem genannten Werke wird von H. Fontaine auch der Thofehrn-Process beschrieben. Dieser Process unterscheidet sich von dem Multipleprocess nur in der Anordnung. Behufs Circulation des Elektrolyten sind die Bäder stufenweise angeordnet und 10 Bäder bilden eine Reihe. Die ganze Anlage besteht aus 12 Reihen oder 120 Bädern. Vom tiefsten Bad wird der Elektrolyt mittels Pumpen in den Vertheiler gehoben. Der Elektrolyt besteht aus 150 Th. Kupfervitriol, 60 Th. Schwefelsäure und 690 Th. Wasser. Es sind schon mehrere Anlagen (in Frankreich) nach diesem Processe eingerichtet, so dass gegenwärtig nach demselben täglich etwa 70 t Elektrolytkupfer erzeugt wird. (Vgl. J. 1893, 303.) Die Stromdichte auf 1 qm Kathodenfläche wurde neuerdings von 100 auf 250 Ampère erhöht, wodurch die in der Behandlung begriffene Kupfermenge wesentlich vermindert wurde. Demzufolge ist diese Menge von 60 auf 12 t für 1 Tonne Ausbringen gesunken. Die mechanischen Pumpen sind durch Montejus ersetzt worden, wodurch mancher Störung abgeholfen wurde. Die Kathodenbleche werden jetzt in der elektrolytischen Anstalt selbst erzeugt. Hierzu wird eine drehbare Kathode verwendet. Eine cylindrische Kupfertrommel, welche auf der Oberfläche mit einem Nickelüberzug versehen ist, bewegt sich langsam in einem besonderen Bad und gegen dieselbe wird unter Druck reine Kupferlösung zugeleitet. Die Anoden befinden sich am Boden des Bades. Mit 250 Ampère Stromdichte wird ein sehr schöner, glatter und zäher Kupferniederschlag erhalten. Erreicht der Niederschlag die verlangte Dicke (etwa 0,4 mm), so wird er von dem in Bewegung verharrenden Cylinder abgehoben. Damit das Abheben des Kupferniederschlages

überhaupt möglich ist, wird er auf der Trommeloberfläche unterbrochen, was durch einen auf derselben gemachten Theerstrich geschieht. Jeder der abgehobenen Niederschläge liefert 6 Kathoden. Durch Einführung der secundären Anoden, welche die Rückstände (Bruchstücke) der ersten Anoden erhalten, wird der Gehalt des Anodenschlammes an metallischem Kupfer merklich vermindert. Das Kupfer ist dann mehr oder weniger im Schlamme nur in Oxydform vorhanden, wodurch die Anwendung einer schnellen Methode des nassen Weges zur weiteren Verarbeitung des Schlammes ermöglicht wird. — Zum Regeneriren des entarmten Elektrolyten wird Kupferoxyd verwendet, was zur Folge hat, dass die Anoden gegenwärtig zweimal so lange aushalten. Demzufolge haben auch die Erzeugungskosten der Anoden eine entsprechende Verminderung erfahren. Das Kupferoxyd wird auf eine billige Art in einem mit Wassermantel versehenen und continuirlich arbeitenden Converter erzeugt. Es wird zu diesem Zwecke 50proc. Stein oder Schwarzkupfer verwendet. Dieses Material wird in einem Schachtofen umgeschmolzen und dann in einem ununterbrochenen Strahl in den Converter geleitet, wo es einen heissen Windstrom von grosser Pressung trifft. Hierdurch wird das geschmolzene Material ungemein fein vertheilt, so dass die Oxydation fast sofort stattfindet. Durch den Windstrom werden die Oxyde und der Rauch in eine an den Converter anschliessende Kammer aus Eisenblech ausgetragen, wo eine Sortirung derselben nach ihrem spec. Gewichte stattfindet. Die grosse Kammer hat mehrere Abtheilungen; in den ersten derselben werden die schwereren Oxyde (des Kupfers, des Eisens u. s. w.) abgelagert, während die leichteren Oxyde in die weiteren Abtheilungen gelangen. Die Böden der einzelnen Abtheilungen haben eine schiefe Lage und es können deshalb die Oxyde durch eine Thür leicht in den vorgestellten Wagen ausgetragen werden. Die Gestehungskosten dieses Processes werden von Fontaine für 1 Tonne Kupfer wie folgt angegeben:

1. Verarbeitung des 50- bis 60procentigen Steines:

Schmelzen von 2 t à 1,75 Doll.	3,50 Doll.		
Rösten (Oxydiren) von 2 t à 2,20 Doll.	4,40 „		
Reducirendes Schmelzen und Giessen der Anoden 1 t	5,50 „		
Erzeugung von Kathoden	1,00 „		
Arbeit bei den Bädern	1,50 „		
Dampfkraft	3,50 „		
Allgemeine Auslagen	1,35 „		
Interessen der Realität	0,38 „		4,35
„ der Anlage	0,90 „		
„ vom Werthe des in Behandlung begriffenen Kupfers	1,05 „		
Interessen vom Werthe des Kupfervorrathes	0,75 „		
„ „ „ der verschiedenen Materialien im Vorrath	0,15 „		
Amortisations-Quote	1,12 „		
Summe	25,10 Doll.		

2. Verarbeitung des silberhaltigen Rohkupfers:

Erzeugung von Anoden	2,50 Doll.
„ „ Kathoden	1,00 „
„ „ Oxyden	1,20 „
Arbeit bei den Bädern	1,50 „
Dampfkraft	1,90 „
Allgemeine Auslagen	0,95 „
Interessen und Amortisation, und zwar 70 Proc. des bei Verarbeitung des Steines angeführten Betrages 4,35 Doll. × 70 Proc.	3,05 „
Summe	12,10 Doll.

Beim Smith-Process sind keine Kathoden vorhanden und die Anoden sind wagrecht gestellt. Das Kupfer wird in Folge der Einwirkung des elektrischen Stromes auf der unteren Seite jeder Anodenplatte aufgelöst und auf der oberen Seite der nächst tieferliegenden Anodenplatte niedergeschlagen. Ein zwischen zwei Platten befindliches Baumwollstoff-Filter hält das Silber und Gold und die übrigen fremden Beimengungen auf. Bei diesem Processe soll keine Circulation des Elektrolyten nothwendig sein. Der Smithprocess ist auf den Werken „The Electrolytic Copper Company, Ansonia, Conn.“ eingeführt, welche nach Angaben monatlich 100 t Elektrolytkupfer erzeugen. — Der Hayden-Process unterscheidet sich von dem Smith-Process nur durch die verticale Anordnung der Anodenplatten aus silberhaltigem Rohkupfer und durch den Wegfall der baumwollenen Filter (vgl. S. 222). „The Baltimore Copper Smelting and Rolling Company, Baltimore, Md.“, kann nach diesem Processe bis 1200 t Elektrolytkupfer monatlich erzeugen. Dieser Process wurde seinerzeit von Stalmann in Anaconda (Montana) abgeändert. Die Kathoden aus raffinirtem Kupfer und die Anoden aus Schwarzkupfer sind hintereinander eingehängt, und ausgenommen die erste Anode und die letzte Kathode wird stets eine Anode und eine Kathode zu einem festen Paar zusammengenietet, so dass sich zwischen ihnen kein Elektrolyt vorfindet. Man sagt, dass dieser modificirte Process auch in Anaconda dem gewöhnlichen von Hayden Platz gemacht hat. — Die in dieser elektrolytischen Anstalt benutzten und aus Brettern hergestellten Bäder sind 13 m lang, 1 m tief und 1 m breit, und inwendig mit einigen Theeranstrichen versehen. Fünf Bäder bilden eine Reihe und 12 Reihen ein System. Ein Edinson-Generator liefert den Strom für ein System, und zwar von 60 Volt Spannung und 1000 Ampère Elektricitätsmenge. Mit 6 Systemen können täglich 40 t Elektrolytkupfer erzeugt werden. Die in Anaconda angewendete Stromdichte wird mit 3 Ampère für 1 Quadratfuss der activen Kathodenfläche angegeben. Damit der Widerstand des Elektrolyten constant bleibt, ist eine beständige Circulation desselben nothwendig. Zu diesem Zwecke sind die Bäder stufenweise übereinander angebracht, wobei die Lauge die ganze Reihe durchfliesst. Besser soll es jedoch sein, alle Bäder von einer gemeinschaftlichen Rinne mit Lauge zu beschicken, wobei der Ueberfall eines jeden Bades in einem gemeinschaftlichen Behälter ge-

sammelt wird. Von da wird der Elektrolyt wieder in die gemeinschaftliche Rinne gehoben. Zum Heben der Lauge werden Bleipumpen, Bleiinjectoren und Montejus verwendet. Die Anoden sind 90 k schwer. Die Platten werden auf einer Seite mit einem Ueberzug aus Paraffin versehen, der noch mit gemahlenem Graphit bestaubt wird. In dem Bad werden die Platten thunlichst nahe eingehängt, wobei ihre Verbindung in Reihen (Hintereinanderschaltung) erfolgt. Es kommen soviel Platten in ein Bad, als es die Spannung von 60 Volt zulässt. Zwischen den Platten sollte die Spannung nicht über $^1/_2$ Volt betragen, weil eine solche gewöhnlich die besten Resultate gibt. Ist die Spannung viel kleiner, so können leicht Kurzschlüsse entstehen. — Der Elektrolyt muss hinreichend reich an Kupfer und Schwefelsäure sein und darf nicht viele fremde Beimengungen halten. Für die angegebene Spannung hat ein Elektrolyt mit 16 Proc. Kupfervitriol und 5 Proc. freier Schwefelsäure (und 1,15 spec. Gew.) gute Resultate gegeben. Bei höherer Spannung muss mehr freie Schwefelsäure vorhanden sein; ist der Strom zu stark, so gehen fremde Metalle in den Kathoden-Niederschlag und machen denselben klumpig und spröde. Bei schwachem Strome fällt Kupferoxydul an der Kathode aus. Die Zusammensetzung des Elektrolyten wird in der Regel durch Bestimmung des Kupfergehaltes und der freien Schwefelsäure controlirt. Mitunter wird auch die Bestimmung des Eisens, Antimons, Arsens, Wismuths u. s. w. vorgenommen. Der Kupfergehalt wird meistens durch Titration mit Cyankalium bestimmt. Durch Rechnung wird die an Kupfer gebundene Schwefelsäure ermittelt. Die Schwefelsäure wird mit Chlorbaryum ausgefällt und von der aus Baryumsulfat berechneten Schwefelsäuremenge wird die an Kupfer gebundene Schwefelsäure in Abzug gebracht, wodurch sich die Menge der freien Schwefelsäure ergibt. Sind noch andere Sulfate in der Lauge anwesend, so muss deren Menge ebenfalls bekannt sein, damit die an sie gebundene Schwefelsäure von der gesammten Schwefelsäuremenge ebenfalls in Abzug gebracht werden kann.

Die Reinigung des Elektrolyten, d. i. das Ausfällen des Antimons, Wismuths und Arsens, kann auf folgende Weise erfolgen. Sb, Bi und ein Theil des Arsens wird durch Kupferoxyd oder geröstete Kupfergranalien ausgefällt. Zu diesem Zwecke wird der Elektrolyt über ein Filter aus dem genannten Materiale geleitet, wodurch die angeführten Metalle ausgefällt werden. Der Rest von Arsen soll durch Filtration der neutralen oder alkalischen Vitriollauge über frisch gefälltes Eisenhydroxyd oder Kalk zu beseitigen sein. — Man setzt beim Anodengiessen eine kleine Menge Zinn zu. Beim Auflösen der Anode soll die gebildete Metazinnsäure mit dem Arsen des unreinen und erwärmten Elektrolyten einen unlöslichen Niederschlag bilden, wodurch das Niederschlagen des Arsens an der Kathode vermieden werden soll. Thofehrn leitet in den Sammelbottich der Laugen (bevor dieselben an die einzelnen Bäder vertheilt werden) einen Windstrahl, wodurch eine Oxydation des Elektrolyten und demzufolge eine Absonderung der fremden Beimengungen er-

reicht werden soll. Dabei muss die Vitriollauge eine Temperatur von 35° besitzen. Hat aber die Kupfervitriollauge zu viel der sich stetig bildenden Verunreinigungen aufgenommen, so thut man am besten, den Kupferinhalt derselben zu gewinnen und sie dann nach der Entkupferung wegzugeben. Das Kupfer kann aus solchen Laugen leicht durch den elektrischen Strom ausgefällt werden. Man benutzt zu diesem Behufe eine unlösliche Anode (Blei) und als Kathode ein Kupferblech. Das auf der Kathode niedergeschlagene Kupfer ist unrein. Auch wird anempfohlen, eine solche Vitriollauge zu concentriren und aus derselben die arsenige Säure und Kupfervitriol zur Krystallisation zu bringen. Werden die Krystalle mit nur so viel Wasser behandelt, als zur Auflösung des Vitriols nothwendig ist, so ist die Trennung der beiden Verbindungen zu erzielen, indem die arsenige Säure ungelöst zurückbleibt. Die Mutterlauge kann dann zur Gewinnung der Schwefelsäure verwendet werden.

Anodenschlamm. Nach Ulké's Ansicht soll bei Behandlung eines Rohkupfers mit 100 Unzen Ag das Elektrolytkupfer nicht mehr als 1 Unze Silber für 1 Tonne (etwa 0,003 Proc.) halten. Es bleiben die edlen Metalle der Anodenplatten unlöslich und sammeln sich mit den übrigen Beimengungen des behandelten Rohkupfers auf dem Boden der Bäder in einem Schlamm, der Anodenschlamm oder Anodenrückstand genannt wird. Der Anodenschlamm besteht daher je nach der Beschaffenheit des silberhaltigen Rohkupfers aus Gold, Silber, Platin, metallischem Kupfer, Kupferoxydul, Halbschwefelkupfer, basischen Sulfaten des Wismuths, Antimons und des Zinns, Bleisulfat, freiem Schwefel und aus mehr oder weniger oxydirtem und gebundenem Antimon und Arsen (arsensaure und antimonsaure Metalloxyde). Der Gehalt an edlen Metallen variirt in Folge der Verschiedenheit der behandelten Rohkupfersorten bedeutend. In dem Anodenschlamm von Anaconda gibt Ulké den durchschnittlichen Gehalt an Silber mit 45 Proc., an Kupfer mit 35 Proc. und an Gold unter 0,2 Proc. an. Auf den Werken „Oeschger, Mesdach & Cp." in Biache-Saint-Waast (Pas de Calais) wird der aus den Bädern ausgehobene Schlamm gewaschen und, um ihn noch von Kupfertheilchen zu befreien, durch ein Sieb geschlagen. Sodann wird der Anodenschlamm mit Glätte und mit reducirenden Zuschlägen in einem Schachtofen geschmolzen. Das so erhaltene Zwischenproduct wird dann mit silberhaltigem Blei auf einem Treibherd abgetrieben. Auch in Hamburg soll dieser Vorgang in Anwendung sein. In Altenau wird der Anodenschlamm mit Kalk gemischt und in Ziegelform geschlagen. Diese Ziegel werden getrocknet und dann in einem Schachtofen mit Bleicharge und basischen Schlacken verschmolzen. In Oker wird der Schlamm dem „Reichschmelzen" zugeschlagen, wobei ein reiches Werkblei, Lech und Speise entsteht. Die in Altenau und Oker erzeugten Reichbleie werden dann auf gewöhnliche Art abgetrieben. Die amerikanischen Kupferhütten benutzen zur Verarbeitung des Schlammes den nassen Weg, der in einigen Fällen mit dem trockenen Wege combinirt

wird. Der Moebius-Process besteht in einer doppelten Elektrolyse des Anodenschlammes. Die erste Elektrolyse bezweckt die Anreicherung der edlen Metalle im Schlamm; die zweite könnte aber als elektrolytische Goldscheidung bezeichnet werden. Die Anoden der ersten Elektrolyse werden aus dem umgeschmolzenen Anodenschlamm gegossen und als Kathoden dienen dabei Kupferbleche. Als Elektrolyt wird eine angesäuerte Lösung von Kupfernitrat oder, wenn die Anodenlegirung arm an Silber ist, eine Lösung von Kupfersulfat verwendet. Beim Durchgang eines Stromes mit kleiner elektromotorischer Kraft geht das Kupfer in die Lösung und Ag, Au, Pt u. s. w. scheiden sich als ein aus losen Krystallen bestehender Ueberzug an den Anoden aus, von welchen sie abgebürstet werden. Das in diesem Zustande gesammelte Metall wird eingeschmolzen und wieder in Anoden gegossen, welche dann dem eigentlichen Moebius-Process unterworfen werden. Das güldisch Silber dient dabei als Anode und Blechtafeln aus Feinsilber bilden die Kathoden. Der Elektrolyt besteht nach Maynard aus einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von Kupfer- und Silbernitrat. Diese Lösung kann erst im Bad hergestellt werden, indem bei Beginn des Processes eine sehr verdünnte 1proc. Salpetersäure verwendet und eine, dem Kupfergehalte der Bullion entsprechende Säuremenge nachgesetzt wird. Die Anodenplatten haben 14" im Quadrat und sind $^1/_2$" dick. In ein Bad kommen 6 Anodenplatten und 4 Kathodenbleche, wobei 2 Anodenplatten zu einer Anode verbunden werden. Die aus gewalztem Feinsilber hergestellten Kathoden werden schwach eingeölt, wodurch ein festes Anhaften des Metallniederschlages verhindert wird. Wird ein Strom von kleiner Spannung (1 bis 3 Volt) durchgeleitet, so löst sich das Silber und Kupfer und es wird eine aus Kupfer- und Silbernitrat und freier verdünnter Salpetersäure bestehende Lauge gebildet. Aus dieser Lösung scheidet sich bei der angegebenen elektromotorischen Kraft nur das Silber, und zwar in Krystallen an den Kathoden aus und das weniger elektropositive Kupfer bleibt in der Lösung. Die Krystalle wachsen an den Anoden sehr schnell an und würden zur Entstehung von Kurzschlüssen Veranlassung geben. Aus diesem Grunde müssen die Krystalle beseitigt werden, was durch Abbürsten der Kathoden geschieht. Gore und Maynard haben zu diesem Zwecke eine mechanische Vorrichtung construirt, durch welche die Kathoden rein gehalten werden. Ueber je 2 Anoden hängen auf einem mit Hartgummi überzogenen Holzrahmen Musselinsäcke herab, welche zur Aufnahme des Anodenrückstandes bestimmt sind. Die Musselinsäcke sind mit Steinkohlentheer, Leinöl und Paraffin präparirt, wodurch sie der Einwirkung der Säuren gut widerstehen. Auf dem Boden des Bades befinden sich unter den Elektroden Tröge zur Aufnahme des niedergeschlagenen Silbers, welche behufs Entleerung mittels einer oberhalb der Bäder befindlichen Hebevorrichtung ausgehoben werden. Die Tröge haben einen beweglichen und durchlöcherten Boden, der mit Asbesttuch als Filter versehen ist. An einer Seite ist der Boden durch Bänder mit den Trogwänden verbunden, an

der anderen Seite wird er durch verstellbare Bolzen in verlangter Lage gehalten. (Vgl. Elektrochemie.)

Mittels eines fahrbaren Krahnes können auch die übrigen Theile der Bäder (Musselinsäcke, Rahmen, Anoden, Kathoden) bequem herausgehoben werden, wodurch die Reinigung der Bäder erleichtert wird. Die Bäder sind aus Holz hergestellt und inwendig mit einem Gummifutter versehen. Die Tiefe und die Breite derselben beträgt 0,6 m. Weil durch die bürstenartige Abreibevorrichtung die Kathoden rein gehalten werden, so können die Elektroden ziemlich nahe aneinander gestellt werden, wodurch der Widerstand und die Polarisation wesentlich vermindert wird. Ist der Elektrolyt hinreichend sauer und nicht reich an Kupfer und arm an Silber, so findet auch keine Ausscheidung des Kupfers statt. Sollte aber dennoch etwas Kupfer niedergeschlagen werden, so fällt es mit dem Silber in den erwähnten Trog und wird daselbst nach und nach von der Flüssigkeit wieder aufgelöst. Gold, Platin, Bleiüberoxyd und die übrigen fremden Metalle der Anodenplatten werden an denselben abgeschieden und fallen in den sie umhüllenden Musselinsack, wo sie als Anodenschlamm (Goldschlamm) gesammelt werden. Der Anodenschlamm wird getrocknet und dann geschmolzen. Beim Schmelzen geht das Bleisuperoxyd in niederes Oxyd über, wobei die fremden Metalle oxydirt und verschlackt werden. Allmählich wird der Elektrolyt zu reich an Kupfer und muss daher erneuert oder, wenn es thunlich ist, regenerirt werden. Zu diesem Zwecke werden Kohlenstoffanoden statt der Anoden aus güldisch Silber eingesetzt und wird schwacher Strom so lange durchgeleitet, bis alles Silber ausgefällt ist. Sodann werden die Silberkathoden durch Kupferkathoden ersetzt und starker Strom verwendet. Das Ausfällen des Kupfers geschieht schnell und ebenfalls in Krystallen, welche in einen untergestellten Kupferkasten fallen. Wird nun so viel Säure frei, dass sie den Kupferkasten und dessen Inhalt angreifen würde, so wird ersterer als Kathode eingeschaltet. Die so regenerirte Lösung wird wieder benutzt, und zwar entweder zur Darstellung eines frischen Elektrolyten oder aber als Ersatz für das aus den Bädern verdampfte Wasser.

In seiner Beschreibung der Pinos Altos-Anlage (Mexico) gibt Maynard an, dass daselbst 4000 Unzen (124,5 k) güldisch Silber täglich geschieden werden können. Das hier verwendete Bad hat 7 Abtheilungen mit je 6 Anodenplatten. Eine Platte wiegt im Durchschnitt 100 Unzen (3,11 k) und es sind daher zum Füllen des Apparates 42 Platten im Gewichte von 130,6 k güldisch Silber nothwendig. Der hier verwendete Strom hat eine Elektricitätsmenge von 170 Ampère und eine Spannung von 8 Volt, was ungefähr einer Betriebskraft von 2 Pf. entsprechen würde. Mit Rücksicht auf die Menge des täglich geschiedenen güldisch Silbers (125 k) ist dieser Kraftaufwand ohne besonderen Einfluss auf die Höhe der Scheidekosten. Das Silber wird durch Umkippen der beschriebenen Tröge in einen fahrbaren Sammelkasten entleert. Derselbe hat zu diesem Zwecke eine Lutte, die bis unter die Tröge reicht. Der falsche Boden des Sammelkastens wird als Filter verwendet. Die

auf demselben gesammelten Silberkrystalle werden gewaschen, getrocknet und dann geschmolzen. Das in Barrenform gegossene Silber hat einen Feingehalt von 999 Tausendtheilen. Der in den Musselinsäcken gesammelte Anodenschlamm wird ebenfalls in einen Bottich mit Filterboden gebracht und gewaschen. Nach dem Trocknen wird der Goldschlamm eingeschmolzen. Aus den obigen Angaben ersieht man, dass zum vollständigen Aufzehren der Anoden etwa 26 Stunden nothwendig sind. Auf den Werken der „Pennsylvania Lead Company" in Pittsburg werden nach dem Moebius-Process täglich etwa 1245 k güldisch Silber geschieden.

Nach Thofehrn wird der Anodenschlamm geschmolzen und neuerdings in Anodenplatten gegossen. Dieselben gelangen dann wieder zur Elektrolyse, wodurch eine Anreicherung des Schlammes erzielt wird. Der bei der zweiten Elektrolyse erhaltene Schlamm wird dann behufs Scheidung der edlen Metalle mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Der Schlamm der ersten Elektrolyse hält im grossen Durchschnitt 1 bis 6 Proc. Silber und 25 Proc. Kupfer. Er wird zunächst längere Zeit dem Einflusse der Luft ausgesetzt und dann in einem kleinen Raffinirofen eingeschmolzen. Derselbe ist mit einem basischen Futter aus Magnesiaziegeln versehen. Bei diesem Schmelzen erhält man ein Schwarzkupfer mit etwa 80 Proc. Kupfer und 15 Proc. Silber. Aus diesem Product werden nun Anoden gegossen, welche dann in besonderen Bädern dem elektrischen Strome ausgesetzt werden. Das dabei gewonnene Kupfer ist für den Markt hinreichend rein und der sich hier ergebende Anodenschlamm ist genug reich an Silber, so dass er sofort behufs Scheidung der edlen Metalle mit concentrirter Schwefelsäure behandelt werden kann. — Thofehrn soll es ferner gelungen sein, die fremden Metalle, als: Antimon, Arsen und Zinn mittels Eisenchlorides in Lösung zu bringen. Zu diesem Zwecke wird der Anodenschlamm in einen cylindrischen Strohkorb gebracht, welcher dann in ein Bad eingehängt wird. Es soll hierzu nur ein schwacher Strom verwendet werden. Der Thofehrn-Process der Anodenschlamm-Verarbeitung steht in den Raffinirhütten in Pont Cheruy und Eguilles (Frankreich) in Anwendung. — Beim Cabell Whitehead-Process wird der Silberschlamm der Elektrolyse mit einer bestimmten Menge von Silbersulfat und verdünnter Schwefelsäure behandelt. Es findet dabei eine Reaction statt, wodurch das metallische Kupfer des Schlammes in die Lösung geht und eine äquivalente Menge des Silbers niedergeschlagen wird. Das auf diese Weise gewonnene Silber wird gewaschen, nach dem Trocknen geschmolzen und in Barren gegossen. Dieser Process soll auf den Werken der „Baltimore Smelting and Refining Company" mit Erfolg eingeführt worden sein.

Die directe Behandlung des Anodenschlammes mit concentrirter Schwefelsäure wird in Folge ihrer Kostspieligkeit gegenwärtig selten befolgt. Der getrocknete Schlamm wird zunächst behufs Beseitigung grösserer Kupferstücke gesiebt und dann ein-

geschmolzen. Das hierbei resultirende Product wird mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Auch wird hier und da der Schlamm ohne vorgängige Schmelzung direct mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Das Silber wird aus der Lösung auf Kupferplatten niedergeschlagen und die dabei gebildete Kupferlösung auf Kupfervitriol verarbeitet. Nachdem das Kupfer zum grossen Theile als metallisches Kupfer im Schlamme vorhanden ist, so wird bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure auch Schwefligsäure gebildet, wodurch der Verbrauch an Schwefelsäure eine Erhöhung erleidet. Um diesem Uebelstande thunlichst abzuhelfen, hat Szontágh folgende Abänderung dieser Methode auf den Anacondawerken (Montana) eingeführt. Dabei werden die gesiebten Schlämme mit verdünnter Schwefelsäure bei gleichzeitiger Luftzuführung digerirt, wodurch das ganze in denselben enthaltene Kupfer in die Lösung gebracht wird. Diese Kupferlösung wird zur Herstellung des Elektrolyten verwendet. Der aus Silber und Gold bestehende Rückstand der Digestion wird eingeschmolzen und für die nachherige Scheidung der beiden edlen Metalle in Platten gegossen. Der Process selbst wird in einem mit Blei ausgefütterten Bottich ausgeführt, auf dessen Boden sich ein durchlöchertes Bleirohr befindet. In dem Bleirohr befindet sich ein inneres kurzes Rohr, welches als Injector dient. Auf dem äusseren Bleirohr befindet sich eine Oeffnung, durch welche beim Einlassen des Dampfes (in das innere Rohr) Luft angesaugt wird. Nach dem Eintragen des Schlammes in den Bottich wird etwas concentrirte Schwefelsäure zugesetzt und Dampf beim gleichzeitigen Luftansaugen eingelassen. Durch die Condensation des Dampfes wird die Schwefelsäure verdünnt, weshalb man besser thut, beim Beginn des Processes concentrirte Schwefelsäure zu verwenden. Die während der Zuführung des Dampfes und der Luft stattfindende Reaction ist ähnlich der des Roessler'schen Converters. Die heisse concentrirte Schwefelsäure löst das Kupfer, wobei Schwefligsäure frei wird, welche mit dem Sauerstoff der Luft und dem vorhandenen Wasser neuerdings Schwefelsäure bildet. Auf diese Weise soll die ganze Menge der Schwefelsäure ausgenützt werden. Der übrige Theil des Kupferinhaltes im Schlamme wird nach und nach oxydirt und von der nun vorhandenen verdünnten Schwefelsäure vollständig aufgelöst. Nachdem man sich durch eine herausgehobene Probe von der Beendigung des Processes überzeugt hat, wird die über dem Rückstand stehende Flüssigkeit mittels eines Hebers abgezogen und der Rückstand ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird der Rückstand in einem kleinen Flammofen eingeschmolzen. Das Einschmelzen geschieht bei niedriger Temperatur und oxydirender Flamme, wodurch das etwa vorhandene Arsen und Antimon verflüchtigt wird. In der Regel erhält man aus 1500 Pfund entkupfertem und getrocknetem Schlamm 1200 Pfund güldisch Silber von 980 Feine. Der Process hat sich auf den grossartigen Anacondawerken gut bewährt und dürfte gegenwärtig die billigste Methode der Anodenschlammverarbeitung sein.

Elektrolytische Kupferraffinirung in Nordamerika beschreibt E. Sederholm (Tekn. Tids. 1895, 1). Man behandelt nur sog. Converter Kupfer mit 98 bis 99,3 Proc. und Blister Kupfer mit 99,5 Proc. Kupfer (vgl. Dingl. 296, 284). Durch Vergrösserung der Querschnittsfläche der metallischen Leiter und der Flüssigkeitssäule im Bade, was gleichbedeutend mit einer Minderung der Stromdichte wäre, setzt man allerdings den Energieverlust herab, man vergrössert aber andererseits dadurch das Gewicht des Kupfers in den Leitungen, vermehrt das in Bearbeitung stehende Kupfer und vergrössert das Volum der Lösung, alles im Verhältniss zur Menge der Tagesherstellung raffinirten Kupfers. Hierdurch bedingt sich für ein bestimmtes Werk eine bestimmte Stromdichte allezeit als ökonomisch vortheilhaftest je nach den Kosten der Elektricität, der Arbeit am Platze und der Verzinsung des Anlagekapitals. Der Nachtheil aus der Ueberschreitung einer gewissen Grenze der Stromdichte kommt aus der Neigung des Arseniks, des Antimons und des Silbers, bei hoher Stromdichte in zu grosser Menge an die Kathode überzugehen, wodurch das gefällte Kathodenkupfer leicht spröd und schwammig wird, so dass es auseinander fällt und die Platten unverpackt nicht zur Versendung kommen können, nachdem sie aus dem Bade genommen worden, vielmehr vorerst umgeschmolzen oder verpackt werden müssen, wodurch bei den theuren Löhnen in Amerika die Waare wesentlich vertheuert wird. Bei hoher Stromdichte entstehen ausserdem leicht Auswachsungen oder Efflorescenzen auf den Kathodenplatten, die rasch sich vergrössern und bald Kurzschlüsse bilden, wonach nur erübrigt, die Platten aus dem Bade herauszunehmen und dieselben abzumeisseln. — Es wird öfter behauptet, dass die Sprödigkeit bei hoher Stromdichte ausgefällten elektrolytischen Kupfers auf seinen grösseren Gehalt an Arsenik, Antimon und Wismuth zurückzuführen sei. Dies trifft wenigstens nicht immer zu. Solches Kupfer erwies sich oftmals als vollkommen rein; seine Sprödigkeit dürfte wohl aus rein physikalischen Umständen entstehen, unter denen neben Kupfer unter gewissen Bedingungen an der Kathode Wasserstoffgas sich bildet; diese Bildung tritt natürlich bei hoher Stromdichte in grösserem Maasse ein, weil die Vitriolschicht zunächst der Kathode rascher zerlegt wird, als sich neue Lösung dahin diffundiren kann, und bei Mangel an Kupfersulfat die freie Schwefelsäure schneller sich zerlegt. — Die Bedingungen für Erzeugung erstklassiger Waare bei hoher Stromdichte sind: 1. Man muss für eine gute Circulation sorgen und so schnell als möglich die kupferarme Lösung von der Kathode fortschaffen. — 2. Um den Uebergang von Arsenik, Antimon und Wismuth, die das Leitungsvermögen am stärksten herabsetzen, zur Kathode möglichst zu beschränken, ist der Elektrolyt einigermaassen rein davon zu halten; der Eisengehalt des Elektrolyts kann dagegen ziemlich bedeutend sein. — 3. Um das Leitungsvermögen der Lösung und die Diffusion möglichst zu begünstigen, muss dieselbe warm gehalten werden. — 4. Da die Gegenwart freier Säure dem Uebergange fremder Metalle an die Kathode entgegenwirkt, so muss eine gewisse Menge derselben jederzeit vorhanden

sein, um so mehr, je höher die Stromdichte. Dieser Gehalt an Säure ist auch nothwendig, weil es sich ergibt, dass die Menge Säure, welche durch die Reaction frei wird, bei der Anode nicht schnell genug die ihr äquivalente Menge Kupfer löst; wäre die Lösung neutral, so würde ihr Kupfergehalt schnell sinken. — 5. Die Elektroden müssen rein gehalten werden, sie sind deshalb von Zeit zu Zeit aufzunehmen und der auf ihnen abgesetzte Anodenschlamm ist davon zu entfernen; hauptsächlich sind Silber und basische Salze von Arsenik, Antimon und Wismuth abzuspülen; geschieht dies nicht, so gehen sie in zu grosser Menge in die Lösung über und verunreinigen dieselbe. — 6. Das Bad muss so angeordnet sein, dass der von den Anoden losgelöste Schlamm möglichst schnell aus dem Stromkreise entfernt werden kann; ist die Lösung trübe, so setzen sich die aufgerührten kleinsten Theilchen ganz mechanisch auf der Kathode fest.

Das Bad ist enthalten in parallelepipedischen oder mit halbrunden Böden versehenen Holzbehältern, welche mit Asphaltfirniss, Steinkohlentheer, Paraffin u. dgl. gut durchtränkt und meist mit zusammengelötheten Bleiplatten ausgekleidet sind. Das Werk an den Great Falls benutzt nur bleigefütterte Gefässe, weil nur solche durchaus gegen Leckage sichern und geringere Reparaturkosten veranlassen; bei Salt Lake City stehen nur ungefütterte Holzkästen in Gebrauch. — Die Gefässe sind am Boden mit durch Hahn verschlossenen Ablaufrohren versehen zum Ablassen des Schlammes; an einem Ende derselben ist ausserdem ein Ueberlaufrohr angebracht zum Abzapfen der erschöpften Lösung in einen für alle Gefässe gemeinsamen Behälter. Neue Lösung wird von oben durch ein anderes Rohr am anderen Ende zugeführt. Die untere Kante der Elektrodenplatten liegt 30 bis 60 cm über dem Boden des Gefässes, so dass genügender Raum für den Anodenschlamm vorhanden ist und dasselbe nicht zu oft geräumt werden muss. Man wendet bei den besuchten Werken das Multipelsystem bei der Anordnung der Elektroden an, wesentlich dasselbe, welches Marchesi ursprünglich anwendete. — Alle Anoden und Kathoden in einem Bade sind untereinander parallel geschaltet und hängen senkrecht ins Bad hinab; die Bäder dagegen sind seriengeschaltet, so dass der Strom von den Kathoden des einen Bodens zu der Anode des nächsten geleitet wird u. s. f. Längs des Bades Langseiten liegt je eine Kupferschiene auf jeder Seite des Bades; auf diesen Kupferschienen ruhen die Elektroden. Die Anoden sind zu diesem Zweck mit einem Ausbug versehen. Die Kathoden bestehen aus dünnen Blechen aus elektrolytischem Kupfer, die um runde Kupferstangen gebogen sind und von diesen getragen werden. Auf einer Seite des Bades ruht die Anode direct auf der Kupferschiene, auf der anderen ist ein Holzklotz als Unterlage auf der Schiene angebracht und isolirt dieselbe davon; die Kathode dagegen ist von der Schiene durch einen Holzklotz ganz isolirt, mit der die Anode in Contact steht, und ruht direct auf der anderen. — Längs der Gefässe laufen Metallschienen, welche als Stromleiter dienen; dieselben sind bei jedem zweiten Gefässe unterbrochen und es hängt auf

ihnen eine Anzahl Kathoden und Anoden (von jeder Sorte etwa 20 für das einzelne Gefäss). Neue Lösung wird den Gefässen aus einem gemeinsamen Behälter zugeführt durch ein Rohr für je vier Gefässe. Am entgegengesetzten Ende des Gefässes ist ein Ueberlaufrohr angebracht, durch welches die erschöpfte Lösung nach einer im Fussboden angebrachten Rinne und aus dieser in einen gemeinschaftlichen Behälter abläuft, um in diesem aufs Neue ihren nöthigen Gehalt an Schwefelsäure und Vitriol zugesetzt zu erhalten. Stand dieselbe schon zu lange Zeit in Benutzung und steigerte sich während dem ihr Gehalt an Eisen, Wismuth und Antimon zu sehr, so wird aus ihr das Kupfer in besonderen Behältern elektrolytisch gefällt oder mit Eisen, und das alsdann sehr unreine Kupfer wird auf trockenem Wege raffinirt und zu Anodenplatten vergossen. — Die Chicago Copper Refining Co. verarbeitet die Abfalllauge durch Eindunstung zu Kupfervitriol; Kupfersulfat und arsenige Säure krystallisiren dabei gleichzeitig; die Krystallmasse wird sodann mit warmem Wasser behandelt, worin das Sulfat sich löst, die arsenige Säure aber ungelöst bleibt und so in den Handel gebracht wird. Eine gleiche Anordnung des Bades findet sich bei Great Falls. Bei einem anderen Werke ist dasselbe in zwei parallelen Reihen angeordnet mit Ablaufvorrichtung für die erschöpfte Lösung bei jedem Behälter. Bei einem dritten Werke durchfliesst die Lösung drei Behälter, bevor sie nach dem Reinigungsraume gelangt; dabei stehen die Gefässe ungleich hoch und sind mit Siphons versehen, so dass die Lösung durch eigenen Druck von einem zum anderen rinnt, wobei ein Höhenunterschied von 2 bis 4 cm zur Unterhaltung des Kreislaufes genügt. Vom letzten Behälter gelangt sie nach dem Reinigungsraume. Von da aus wird die Lösung auf die eine oder andere Weise nach erfolgter Reinigung in einen unter dem Dache stehenden Behälter gepumpt, um aufs Neue den Lauf durch die Behälter anzutreten und ihres Kupfers auf elektrolytischem Wege entledigt zu werden. Es ist am besten, frische Lösung in jedes Bad laufen zu lassen, im anderen Falle wird natürlich die Zusammensetzung im ersten und letzten Behälter stets eine verschiedene sein und ungleichmässiges Product liefern. Die anzuwendende Spannung hängt selbstverständlich davon ab, wie viele Bäder man in einer Reihe aufstellt; bei den neueren Anlagen hat man die Anzahl derselben in einer Reihe immer mehr vergrössert, um die Kupfermenge in den Leitungen zu mindern. Die älteren Anlagen führen Maschinen für Spannungen von 6 bis 30, die neueren für solche von 100 bis 200 Volt. Bei Great Falls z. B. sind 4 vierpolige Maschinen (System Thomson-Houston) vorhanden, jede für 1000 Ampère und 200 Volt, daneben zwei kleine Dynamo zur Magnetisirung; die Anzahl der Bäder ist 288. Die Spannung im Bade kann durch Aenderung der Spannung bei der Maschine geändert werden, aber auch für das einzelne Bad durch Näherung bez. Entfernung der Elektroden unter sich, dies erfolgt bei der beschriebenen Anordnung mit Kupferschienen längs des Bades sehr bequem. Bei reiner Lösung kann man die Spannung im Bade und die Stromdichte hoch halten und doch ein erstklassiges Product er-

zeugen; bei unreiner Lösung dagegen muss die Stromdichte vermindert werden, damit mit dem Kupfer zusammen nicht fremde Metalle gefällt werden. — Die amerikanischen Werke wenden in der Regel hohe Stromdichte an, dieselbe mag zwischen 70 und 150 Ampère wechseln. — Ausser dem beschriebenen Multipelsysteme werden in Amerika noch drei andere Systeme angewendet: das von Stalmann, Smith und Hayden, von denen jedoch der Berichterstatter keines sah. Smith's System dürfte nur allein bei seinem eigenen Werke in Ansonia, Con., in Anwendung stehen, Hayden's dagegen wird recht vielfach angewendet, unter anderen bei den grossen Raffinerien in Baltimore und Bridgeport (vgl. S. 219).

Die beim Multipelsystem verwendeten Anoden sind 2,5 bis 3 mm dick und werden vom Raffinirofen oder auch vom Converter aus direct gegossen (vgl. S. 216). Man legt die Formen in eine Reihe auf Wagen, die nacheinander unter den Converter geschoben werden. Man erspart allerdings dabei an Arbeit, indem man den Raffinirprocess umgeht, andererseits verliert man aber durch das Giessen der Anoden vom Converter aus dadurch, dass dieselben spröder und wesentlich ungleicher ausfallen, beim Elektrolysiren ungleich angegriffen werden, so dass grosse Kupferstücke abfallen, in den Schlamm gerathen, den Gang der Elektrolyse verschlechtern und unreineres Kupfer liefern. Dabei wird auch die Production, auf die Pferdekraft berechnet, geringer, der Elektrolyt wird schneller verunreinigt und muss in kürzerer Zeit erneuert werden, so dass jene Ersparung an Arbeit ziemlich imaginär wird. — Die Kathoden werden aus Blech von reinem Kupfer gefertigt. Gewalzte Bleche wurden bei keiner der besuchten Raffinerien dazu verwendet; man verfuhr bei der Herstellung der Kathodenbleche vielmehr wie folgt: Eine Kupferplatte wurde mit Paraffin überzogen und die Paraffinhaut mit Graphit überstrichen, so dass ein leitender Ueberzug entstand. Man setzte dieselbe alsdann in ein Bad von besonderer Zusammensetzung ein und verband sie mit dem negativen Pole; beim Durchgange des Stromes wird auf dem Graphitüberzuge eine Kupferhaut ausgefällt. Ist die Kupferschicht dick genug geworden, so schält man sie ab, biegt sie um die früher erwähnte Kupferstange und hängt sie als Kathode in das Bad. — Die Stromdichte soll bei der Herstellung dieser Bleche nicht zu gross sein, sonst wird das Kupfer spröd und krystallinisch; bei gut geleiteter Herstellung sind die Bleche weich, zäh und biegbar, nahezu blank, mit etwas matter Oberfläche, und das Kupfer schlägt sich auf denselben gleichmässiger nieder, als auf den gewalzten Platten. Sobald das niederfallende Kupfer die Dicke der Kathoden auf 8 bis 12 mm gebracht hat, werden dieselben gegen neue ausgewechselt. Bei Anoden aus Converterkupfer kann man zuweilen nur die Hälfte des Niederschlages ablösen; man läuft sonst Gefahr, grosse Stücke loszubrechen, welche gegen die Kathoden fallen und Kurzschlüsse veranlassen können. Bei nach Hayden aus gewalztem Raffinadkupfer gefertigten Kathoden kann man nahezu den gesammten Niederschlag ablösen.

Der Elektrolyt besteht aus Kupfersulfat und freier Schwefelsäure in ziemlich wechselnden Verhältnissen nebst einigen anderen Zusätzen, welche jedes Werk geheim zu halten sucht. Die Verhältnisse sind etwa 150 bis 200 g krystallisirtes Kupfervitriol und 50 g freie Schwefelsäure im Liter, bei hoher Stromdichte von beiden mehr. Es ist von grösstem Gewicht, die Lösung in der einmal als gut befundenen Zusammensetzung genau zu erhalten. Im Uebrigen geht die Elektrolyse leicht von statten und verursacht wenig Arbeit. Jeden zweiten Tag werden Anoden und Kathoden herausgenommen; die Anoden werden auf einer unter dem Dache hängenden Schiene zu einem Bassin geschoben, wo sie abgespült und von anhängendem Schlamm gereinigt werden, der den Widerstand vergrössert und bei allmählicher Ablösung die Lösung verunreinigen würde. Die Kathoden werden nöthigenfalls von vorstehenden Kanten befreit, die abgemeisselt werden, und alsdann ins Bad zurückgebracht. Wenn die Anoden soweit zerfressen sind, dass man Anstand nimmt, sie ins Bad zurückzubringen, kommen dieselben zum Umschmelzen. (Vgl. S. 248.)

Der bei der Elektrolyse gefallene Anodenschlamm enthält alle edlen Metalle; dieselben auf billigste Weise zu gute zu machen, sind eine Menge von Verfahren vorgeschlagen und experimentell versucht worden. Der Schlamm enthält: Gold (Platina und Platinametalle), Silber, Arsenik, Antimon (Zinn hat dagegen im amerikanischen Anodenschlamm noch nicht nachgewiesen werden können), Wismuth, Kupfer, Blei, Schwefel, Selen und Tellur (vgl. S. 221). Die grösseren Werke haben eine ganze Menge von Auslaugungsmethoden versucht, die bei Erzen angewendet werden: Auslaugung mit Hyposulfit, Cyanid u. dgl. m., alle mit wenig Erfolg. Wo man auslaugt, behandelt man den Schlamm mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme und fällt das Silber aus der Lösung, indem man dieselbe durch granulirtes Kupfer rinnen lässt, worauf die Umsetzung entsprechend der Formel $AgSO_4 + Cu = CuSO_4 + Ag$ vor sich geht. Das auf diese Weise erlangte Cementsilber ist sehr rein; man brennt es in Tiegeln fein und giesst es in Zaine; es hält 995 Tausendth. fein Silber. Aber es wird nicht alles Silber von der Schwefelsäure gelöst, ein Theil desselben (in Form von selensauren und antimonsauren Salzen) bleibt mit dem Golde ungelöst und muss besonders behandelt werden. Uebrigens stellt sich diese Methode ziemlich theuer in Folge des grossen Säureverbrauches, wenn der Schlamm viel Kupfer enthält, wie bei den Anoden aus Converterkupfer. Nach einem Verfahren von T. Ulke extrahirt man das Kupfer aus dem Schlamme, indem man denselben zuerst mit verdünnter warmer Lösung behandelt und dabei Luft durch die Lösung führt (S. 218). Gewöhnlich begnügt man sich bei den Kupferwerken mit Niederschmelzen des Schlammes, wobei das Kupfer grösstentheils in die Schlacke übergeht, die bei der Beschickung der Schachtöfen verwendet wird; das dabei fallende Metall hält 60 bis 90 Proc. Silber und wird in Zaine gegossen, die an die Silberwerke übergehen und mit Blei abgetrieben werden. Das beim Abtreiben erhaltene goldhaltige Silber („Doré bouillon“) wird mit

concentrirter Schwefelsäure behandelt, wobei das Silber in Lösung geht, das Gold aber ungelöst bleibt. In letzter Zeit hat man dasselbe elektrolytisch raffinirt; St. Louis Smelting and Refining Co. und ein Werk bei Pittsburg wenden das von Moebius erfundene Verfahren an. Das Silber wird zu Anodplatten vergossen; dieselben werden auf Aluminiumdrähten in einem Wasserbade aufgehängt, welches mit $^1/_{10}$ Proc. Salpetersäure angesäuert wird; man sagt, dass die Aluminiumdrähte bei der Elektrolyse nicht im mindesten angegriffen werden. Als Kathode wird zu Blech ausgewalztes Feinsilber angewendet. Das Silber fällt in grossen Krystallen, welche Kurzschlüsse veranlassen würden, wenn sie nicht durch ein Rührwerk aus Holz abgebrochen werden und zu Boden fallen. Um den Anodenschlamm aufzusammeln, sind die Anoden mit Leinensäcken umgeben. Das Silber fällt in einen Holzkasten unter den Elektroden, der mit einem Leinenfilter und doppeltem Boden versehen ist. Das so erhaltene Silber ist frei von allen Metallen mit Ausnahme von Kupfer; die Verunreinigung damit ist meist unschädlich, weil das Silber meist doch damit legirt wird (vgl. S. 222). Der gesammelte Anodenschlamm wird durch Kochen mit Salpetersäure entsilbert und mit Borax oder Glas niedergeschmolzen, wobei reines Gold erhalten wird. Mit einer Stromstärke von 180 Ampère, einer Polspannung von 100 Volt und 70 Behältern in einer Reihe werden in 24 Stunden 14 k Silber in jedem Behälter ausgefällt oder zusammen 980 k. Die Stromdichte ist etwa 300 Ampère auf 1 qkm. (Vgl. Elektrochemie.)

Elektrolytische Kupfergewinnung zur Stephanshütte in Oberungarn beschreibt A. Soltz (Bergh. Zg. 1895, 190). Die neuerbaute elektrolytische Anstalt in der Stephanshütte, welche seit 1889 im ununterbrochenen vollen Betriebe steht, ist für eine jährliche Production von 1200 hk Elektrolytkupfer eingerichtet. Der Motor für den Antrieb der Maschinen ist eine Girard'sche Partial-Turbine von 32 Pferd., wovon indessen blos etwa 15 Pferdekräfte in Anspruch genommen werden. Eine Gleichstrom-Dynamomaschine (Type △2 von Ganz & Cp. in Budapest) liefert bei Inanspruchnahme von 9,5 Pferd. einen Strom von 250 Ampère und 25 Volt für 49 hintereinander geschaltete Niederschlagszellen von 145 cm Länge, 60 cm Breite und 110 cm Tiefe, welche in 7 Reihen treppenförmig aufgestellt sind. Die kupfernen Stromleitungen haben einen quadratischen Querschnitt von 15 × 15 mm, in denen zur Messung des ganzen Stromkreises ein Ampèremeter und ein Voltmeter eingeschaltet sind; überdies sind die Leitungen einer jeden Niederschlagszelle durch Leitungsdrähte und einen entsprechenden Kurbelumschalter mit einem Torsionsgalvanometer von Siemens & Halske verbunden zur Messung der Spannungen in den einzelnen Zellen. Jede Zelle enthält 8 Anoden und 7 Kathoden von 500 × 800 mm, daher die Kathodenoberfläche in einer Zelle 5,6 qm und die Stromdichte 43 bis 44 Ampère auf 1 qm beträgt. Durchschnittlich werden 288 g Reinkupfer für Zelle und Stunde, also 338 k täglich niedergeschlagen, oder für 1 Pferdekraft-Stunde 1,483 k. Als Kathoden werden Kupferbleche benutzt, die in der Anstalt selbst in

der Weise erzeugt werden, dass man auf 4 mm dicken, blank polirten und etwas eingefetteten, am Rande mit einem Asphaltlacküberzug isolirten Kupferplatten (520 × 820 mm) elektrolytisch Kupfer niederschlägt, bis der Niederschlag etwa 2 mm dick ist, dann wird dieser von der Platte losgelöst und als Kathode verwendet. Nach Verlauf von 10 bis 11 Wochen sind die Anodenplatten soweit aufgezehrt, dass dieselben durch neue ersetzt werden müssen, und die Kathoden zu 30 mm dicken, 70 bis 80 k schweren Platten angewachsen. Sowohl die Anodenreste, als auch die Reinkupferplatten werden alsdann mit Hülfe eines oberhalb einer jeden Zellenreihe angebrachten Laufkrahnes ausgehoben, der silberhaltige Schlamm, der sich am Boden der Zellen angesammelt hat (3,5 Proc. Silber, 29 bis 30 Proc. Cu, ferner Sb, As, Pb und Bi in wechselnder Menge enthaltend), mit Hülfe einer Saug- und Druckpumpe aus Hartblei und eines langen Gummischlauches aus den Zellen gesogen, durch eine Filterpresse gedrückt und auf diese Weise von der Lauge befreit, der dann noch getrocknet und an die Schemnitzer Hütte abgeliefert wird. Der Abfall an Silberschlamm beträgt 9 Proc. des verarbeiteten Anodenkupfers und der Abfall an rückzuverschmelzenden Anodenkupferresten 20 Proc. des ursprünglichen Gewichtes der Anoden. — Als Elektrolyt wird eine Lauge von 20 bis 24 g Kupfer (entsprechend 80 bis 100 g Kupfersulfat) und 50 g freier Schwefelsäure im Liter angewendet, welche durch Lösung von Kupfergranalien in verdünnter heisser Schwefelsäure dargestellt wird. Die Circulation der Lauge wird durch 2 Membranpumpen aus Hartblei bewerkstelligt, welche die Lauge aus 2 Behältern durch ein Vertheilungsrohr in die 7 höchstgelegenen Zellen heben, aus welchen dieselbe dann, sämmtliche Zellen durchfliessend, in einem Sammelgerinne wieder in die Behälter zurückgelangt. Die durch längere Zeit im Gebrauche gestandene und namentlich durch Sb und As verunreinigte Lauge wird in der Weise regenerirt, dass man aus derselben in besonderen Zellen bei Anwendung von Blei-Anoden und eines Stromes von hoher Dichte (200 Ampère auf 1 qm) das Kupfer und den grössten Theil der bezeichneten Verunreinigungen ausfällt und die Lauge dann neuerdings zum Lösen von Kupfergranalien benutzt; das solcherart ausgefällte unreine und schwammige Kupfer aber wird im Flammofen raffinirt und zur Erzeugung der benöthigten Granalien verwendet.

Festigkeitseigenschaften von Kupfer. A. Martens (Mitth. Vers. 1894, 37) berichtet über die Ergebnisse ausgedehnter Versuche über die Festigkeitseigenschaften von Kupfer.

Bestimmung des Tellurs in Kupfer. Nach C. Whitehead (J. Amer. 17, 280) löst man 25 bis 50 g der Probe in Salpetersäure von 32° Bé. und vertreibt die überschüssige Säure. Zur Lösung fügt man Eisennitrat in Wasser, entsprechend 0,25 g metallischem Eisen. Man fällt in der Wärme mit einem Ueberschuss von Ammoniak, filtrirt und entfernt durch sorgfältiges Waschen mit Ammoniak, u. U. durch nochmaliges Lösen und Fällen, das gelöste Kupfersalz. Das auf dem Filter zurückbleibende Eisentellurit und -selenit löst man in Salzsäure, fügt

einen Ueberschuss von Weinsäure hinzu, versetzt mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction und leitet Schwefelwasserstoff ein. Aus dem Filtrat fällt man die Sulfide von Selen und Tellur mit Salzsäure (vgl. Z. angew. 1895, 275).

Zur Schwefelbestimmung in Kupferkiesen trägt man nach Keller und Maas (J. Frankl. 1895, 286) die Probe in schmelzendes Aetznatron, setzt Natriumsuperoxyd zu und bestimmt die gebildete Schwefelsäure in bekannter Weise.

Zur Kupferbestimmung empfiehlt Low (Eng. Min. 59, 124) die Jodprobe: $2(Cu2C_2H_3O_2) + 4KJ = Cu_2J_2 + 4(CuC_2H_3O_2) + 2J$.

Bestimmung von Gold und Silber in Kupfer. Ledoux (Transact. 1894) bespricht ausführlich die in den Vereinigten Staaten gebräuchlichen Untersuchungsverfahren. Vergleichende Versuche ergaben, dass der mittlere Halt der Tiegelprobe um 9,3 Proc. höher ist als bei der Eintränkprobe, und dass der corrigirte mittlere Halt der Tiegelprobe sich um 8,6 Proc. höher stellt, als der entsprechende Halt der Eintränkprobe. Wird aber der directe mittlere Halt mit dem corrigirten durchschnittlichen Halte verglichen, so ergibt sich, dass bei der Einträнkprobe der letztere um 13,0 Proc. höher ist, und dass bei der Tiegelschmelzprobe diese Erhöhung des Haltes 12,2 Proc. beträgt (vgl. Oesterr. Bergh. 1895, 639; Bergh. Zg. 1895, 369).

Kupferproben am Obernsee beschreibt Heath (Eng. Min. Apr. 1895; Bergh. Zg. 1895, 236).

Blei.

Berechnung der Schachtofenbeschickung. G. Kroupa (Oesterr. Bergh. 1895, 546) bespricht sehr ausführlich die bez. Arbeit von F. Furmann (School. Min. 1893). Darnach hat sich folgende Zusammensetzung der Schlacke bewährt:

	Kieselsäure SiO_2	Eisenoxydul FeO	Kalk CaO	Zinkoxyd ZnO
A	35	28	28	—
B	34	34	24	—
C	34	34	17	7
D	30	40	20	—
E	30	48	12	—
F	28—30	54	6	—

Die Schlacke A wird insbesondere zum Verschmelzen thonerdehaltiger Erze anempfohlen; für zinkreiche Erze ist sie nicht anwendbar. Sie fand einstens im Staate Utah grosse Verwendung, wird aber gegenwärtig durch B vortheilhaft ersetzt. Diese Schlacke ist leichter schmelzbar und fliesst schneller als die Schlacke A. Sie ist eine der besten Schlacken, aber für zinkreiche Beschickung ist sie ebenso wenig

verwendbar, wie die vorhergehende Schlacke. Die Schlacke C ist in Colorado beliebt; sie fliesst gut, auch bei zinkreicherer Beschickung, welche zumeist in Colorado zu verhütten ist. In dem Verhältnisse, in welchem der Zinkgehalt der Beschickung abnimmt, wird der Kalkzuschlag entsprechend vergrössert, so dass sie sich dann immer B nähert. D stellt eine vorzügliche Schlacke dar, welche in der Regel als „Halbschlacke" (in Folge des Verhältnisses CaO:FeO, d. i. 20:40 = $^1/_2$) bekannt ist. Diese Schlacke war früher in Colorado bei den Schmelzhütten beliebt, doch wird sie in Folge des kleineren Eisengehaltes der jetzt abgebauten Erze gegenwärtig weniger benutzt. Die Schlacke E ist allgemein als die Viertelschlacke (CaO:FeO = 12:48 = $^1/_4$) bekannt und ist früher öfter in Utah und Leadville (Colorado) gebraucht worden, weil damals die abgebauten oxydischen Erze sehr viel Eisenoxyd enthalten haben. Sie ist eine sehr gute Schlacke, kann aber nur ausnahmsweise bei an Eisen reichen Erzen verwendet werden. Die Schlacke F steht bezüglich der Güte den vorhergehenden Typen nach und kann nur in Ausnahmefällen benutzt werden. Sie ist beispielsweise am Platze, wenn die zu verhüttenden Erze stark eisenhaltig sind und der Quarz als Zuschlag zu theuer ist. — In den besprochenen Schlackentypen ist angenommen worden, dass die Summe von SiO_2, FeO und CaO etwa 90 Proc. der Schlackenbildner beträgt. Dies wird auch in der Wirklichkeit zutreffen; eine Ausnahme findet nur dann statt, wenn die Erze zu viel ZnO und Al_2O_3 enthalten. Bis zu einer gewissen Grenze kann FeO durch MnO in Folge der fast gleichen Moleculargewichte ersetzt werden. Auch MgO und BaO können CaO ersetzen, nur müssen sie ihrem Moleculargewichte entsprechend auf CaO umgerechnet werden. Weil CaO:MgO = 56:40, so ist CaO = 1,4 MgO, und ebenso CaO = 0,366 BaO. Einige Metallurgen bringen auch das ZnO unter CaO, wobei, wie früher aus der Proportion CaO:ZnO = 56:81, der Kalk = 0,691 ZnO ist. Eine zu grosse Menge von Manganoxydul in der Schlacke (7 bis 8 Proc.) scheint einen grösseren Silbergehalt der Schlacke zur Folge zu haben. Bei kalkreichen Schlacken ist auch die Menge von MgO und BaO mit 4 bis 5 Proc. nicht zu überschreiten, weil sonst hierdurch die Schlacke schwerschmelzbarer und zähflüssiger wird, was Unregelmässigkeiten im Ofengange verursacht. — Die Vormaass muss stets mit Rücksicht auf die vorhandenen Erzvorräthe und auf die mit Bestimmtheit zu erwartende tägliche Einlösung berechnet werden. Es müssen daher die Röstproducte (sowohl vom Schlackenrösten als auch vom Sinterrösten) und die rohen Erze so gattirt werden, wie sie zur Verfügung stehen, weil sonst die Vorräthe von der einen oder der anderen Gattung zu stark anwachsen würden. Es muss der Hüttenmann sich nach den Marktverhältnissen richten und der Erzeinlöser trachten, sich den Bedürfnissen des Hüttenmannes anzupassen. — Die Beschickung muss stets so berechnet werden, dass in derselben nicht nur eine hinreichende Menge von Blei vorhanden ist, sondern dass bei dem Schmelzprocess auch ein Werkblei mit entsprechend hohem Silbergehalte er-

halten wird. Früherer Zeit war der durchschnittliche Bleigehalt der Charge mit 20 Proc. nicht ungewöhnlich, wogegen jetzt der Bleigehalt der Charge durchschnittlich nur 12 Proc. beträgt. Es sind wohl auch bis 6proc. Chargen geschmolzen worden, doch ist es nicht vortheilhaft, unter 10 Proc. zu gehen. In den westlichen Hütten wird der durchschnittliche Gehalt mit 12 Proc. selten eingehalten, weil es hier an reichem Bleierzvorkommen mangelt und demzufolge bleihaltige Zuschläge zu theuer sind. Der Silbergehalt des Werkbleies muss auch stets berücksichtigt werden, weil viele Entsilberungsanstalten die edlen Metalle unter bestimmter Grenze gar nicht vergüten. So wird beispielsweise für Gold unter einer Unze für 1 t (0,0031 Proc.) keine Vergütung geleistet. Die Schmelzhütten zahlen in der Regel 95 Proc. desjenigen Goldes im Erze, welches einem höheren Gehalte als 0,1 Unze für 1 t (0,00031 Proc.) entspricht. Auch mit Beziehung auf die Frachtkosten und die Raffinirkosten (Entsilberungskosten) sind die Hütten gezwungen, den Silbergehalt des Werkbleies in ziemlich engen Grenzen zu halten. Es wird in der Regel nicht unter 0,858 Proc. (250 Unzen) und nicht über 1,029 Proc. (300 Unzen) für 1 t gegangen. Ebenso darf bei dieser Berechnung des beim Schmelzen stattfindenden Blei- und und Silberverlustes nicht vergessen werden. Auch diejenige Blei- und Silbermenge, welche in den Stein- und Flugstaub übergeht, muss in die Rechnung gezogen werden. Ueber diese Verluste lassen sich natürlich keine Regeln aufstellen, denn sie hängen von den verschiedensten Verhältnissen jedes einzelnen Werkes ab. — Ausser den die Schlacken und das Werkblei bildenden und in der Beschickung vorhandenen Bestandtheilen müssen noch Arsen und Schwefel berücksichtigt werden. Ein Theil dieser beiden Elemente wird während des Schmelzens verflüchtigt, der übrige Theil veranlasst aber die Bildung von Stein und Speise. Ein kleiner Theil geht auch ins Werkblei über, weil er aber verhältnissmässig unbedeutend ist, so kann er bei der Berechnung vernachlässigt werden. Da die Beschickung auch noch andere Metalle ausser Fe enthält, so gehen auch diese zum Theil oder fast ganz (Cu) in den Stein über, weshalb auch mit der Anwesenheit oder Abwesenheit dieser Metalle die Zusammensetzung des Steines wechselt. Reine Speise variirt bezüglich ihrer Zusammensetzung zwischen Fe_5As und Fe_7As; unreine Speisen halten aber auch Nickel, Kobalt, Kupfer u. dgl. Es ist daher schwer, diejenige Eisenmenge genau zu bestimmen, welche zur Bildung des Steines und der Speise nothwendig ist. Die Zusammensetzung dieser beiden Producte, sowie die Verflüchtigung von Arsen und Schwefel hängt von der Beschaffenheit der verschmolzenen Erze und von der Arbeit des Ofens selbst ab. Diese Punkte können für jeden besonderen Fall nur durch die Praxis annähernd richtig bestimmt werden; fehlen diesbezüglich die nothwendigen Betriebsdaten, so kann angenommen werden, dass die Hälfte des in der Beschickung vorhandenen Schwefels durch Eisen gebunden wird, während die andere Hälfte grösstentheils verflüchtigt wird. Für Arsen genügt es, jene Eisenmenge

zu berechnen, welche zur Bildung der Speise von der Formel Fe_5As nothwendig ist. Da nun dem Schmelzen das Rösten vorangeht, so ist ja ohnehin der Gehalt an Schwefel und Arsen nicht zu gross. Ist Kupfer in den Bleierzen enthalten, was zumeist der Fall ist, so muss in der Charge genügend Schwefel vorhanden sein, damit das Kupfer in den Stein überführt wird; wird dies vernachlässigt, so treten verschiedene Unregelmässigkeiten im automatischen Stich und im Ofentiegel ein. — Die Grösse der Charge und die Brennstoffmenge muss ebenfalls stets berücksichtigt werden. Zunächst hängt natürlich die Grösse des Satzes von den Ofendimensionen ab; derselbe wechselt von 700 bis 1000 Pfd. (317 bis 453 k). Bei dem modernen Bleischachtofen beträgt die Charge in der Regel 1000 Pfd., wobei in dieser runden Ziffer nur Erze und Zuschläge inbegriffen sind. Bei Berechnung der Beschickung für eine Charge kommt es vor, dass das Gesammtgewicht des Satzes entweder unter oder über das Gewicht von 1000 Pfd. fällt, weshalb selbstverständlich in solchen Fällen eine Umrechnung im Verhältnisse des wirklich gefundenen und des verlangten Gewichtes vorzunehmen ist. Die Brennstoffmenge für einen Satz hängt von der Beschaffenheit der Charge, von der Qualität des Brennstoffes, von den Dimensionen des Ofens, von der Schmelzbarkeit der Schlacke und schliesslich von der absoluten Höhe der Schmelzhütte über dem Meere ab. Die Brennstoffmengen werden mit 12 bis 24 Proc. der Charge angegeben, wobei jedoch die repetirte Schlacke nicht berücksichtigt ist. Beeinflusst wird auch die Menge des Brennstoffes durch die Menge des in der Charge enthaltenen Schwefels, weil durch theilweise Verbrennung desselben ebenfalls Wärme erzeugt wird und dadurch ein Theil des Brennstoffes ersetzt werden kann. Die Menge des in der Beschickung enthaltenen Bleies hat ebenfalls auf die Grösse der Brennstoffcharge Einfluss, indem Chargen mit grösserem Bleigehalte eine erheblich kleinere Brennstoffmenge benöthigen, als Chargen mit niedrigem Bleigehalte. Als Beispiele des Einflusses der Lage der Schmelzhütte können Leadville und Denver angeführt werden. Die Bergstadt Leadville liegt 3048 m und Denver 1524 m über dem Meere. Beim Verschmelzen fast derselben Erze und bei Benutzung desselben Brennstoffes braucht man in Leadville 20 bis 22 Proc. Brennstoff, während der Brennstoffverbrauch in Denver nur 17 Proc. beträgt. Auch die Beschaffenheit der verwendeten Koks ist auf die Grösse der Brennstoffcharge von grossem Einflusse. Sind die Koks zerbrechlich, so findet immer ein grosser Verlust durch Abrieb statt, der ebenfalls in Rechnung gezogen werden muss. Ebenso ist der Aschengehalt der Koks zu berücksichtigen und im Winter ausserdem ein entsprechender Zuschlag für die Nässe zu machen. Die angegebenen Procente des Brennstoffes basiren auf Benutzung guter harter Koks mit einem Aschengehalt von 10 Proc., wobei die Asche 55 bis 65 Proc. Kieselsäure hält. Schlacken mit einem höheren Kalkgehalte und insbesondere solche, welche auch einen grösseren Gehalt an Baryt aufweisen, verlangen eine Erhöhung der Brennstoffmenge. — Bei Be-

rechnung der Beschickung sind somit die Erze zunächst entsprechend zu gattiren, worauf erst die in denselben enthaltene Menge der Schlackenbildner (SiO_2, CaO, FeO, MnO u. s. w.) berechnet wird. Man ersieht auch, welche der angeführten Schlackentypen am besten für die gattirten Erze entsprechen würde. Für die bei der Rechnung erhaltenen Zahlen ist der besseren Uebersicht halber eine tabellarische Zusammenstellung angezeigt. Sonach kann man zur Berechnung der Menge der Zuschläge schreiten.

A = k von SiO_2 in den Erzen (in Summe); B = k von FeO in Erzen (in Summe); C = k des Kalkes (CaO) in den Erzen (in Summe); d = Procente von SiO_2, welche das zugeschlagene Eisenerz enthält; e = Procente von SiO_2, welche der zugeschlagene Kalkstein enthält; f = Procente von FeO im Eisenerz; l = Procente von CaO im Kalkstein; x = dem Gewichte des nothwendigen Zuschlages von Eisenerz; y = dem Gewichte des nothwendigen Zuschlages von Kalkstein.

Für die einzelnen Schlackentypen stellt nun Furman bei Benutzung obiger Bezeichnungen die zur Berechnung der beiden Unbekannten x und y nothwendigen Gleichungen folgendes auf. So z. B. für den Typus A:

$$\frac{28}{35}(A + xd + ye) = B + x\,.\,f$$

$$C + yl = B + xf$$

Wie aus der Natur der Sache hervorgeht, steht hier in beiden Gleichungen d statt $\frac{d}{100}$, e statt $\frac{e}{100}$ u. s. w., was die Gleichungen nicht sofort verständlich macht, weshalb hier die richtigen Werthe beibehalten werden. Aus der Tabelle (S. 233) wissen wir, dass: a) FeO : SiO_2 = 28 : 35 und b) FeO = CaO = 28. Aus diesen Proportionen erhalten wir die beiden Gleichungen für x und y auf folgende Weise:

$$\frac{28}{35}\left(A + \frac{xd}{100} + \frac{ye}{100}\right) = B + \frac{xf}{100} \text{ oder}$$

$$\frac{4}{5}\left(A + \frac{xd}{100} + \frac{ye}{100}\right) = B + \frac{xf}{100} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

$$C + \frac{yl}{100} = B + \frac{xf}{100} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Aus der Gleichung 2 wird y bestimmt und dann behufs Bestimmung von x in die Gleichung 1 eingesetzt.

$$yl = 100\,B + xf - 100\,C\,.\; y = \frac{100\,B + xf - 100\,C}{l}$$

$$\frac{4}{5}\left(A + \frac{xd}{100} + \frac{100\,Be + xef - 100\,Ce}{100\,l}\right) = B + \frac{xf}{100}.$$

Wird diese Gleichung nach x aufgelöst, so erhält man

$$x = \frac{(4\,Al + 4\,Be - 4\,Ce - 5\,Bl)\,100}{5\,fl - 4\,ef - 4\,dl} \quad \ldots\ldots \quad (A)$$

Die zweite Unbekannte ist wie oben:

$$y = \frac{100\,B + xf - 100\,C}{l} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (A')$$

Für den Schlackentypus B gehen aus der Zusammensetzung wieder die folgenden zwei Gleichungen hervor:

$$A + \frac{x\,d}{100} + \frac{y\,e}{100} = B + \frac{x\,f}{100} \quad \dots\dots \quad (1)$$

$$\frac{24}{34}\left(B + \frac{x\,f}{100}\right) = C + \frac{y\,l}{100} \quad \dots\dots \quad (2)$$

Aus der Gleichung (2) erhält man:

$$y = \frac{1200\,B + 12\,x\,f - 1700\,C}{171} \quad \dots\dots \quad (B')$$

Wird dieser Werth in die Gleichung (1) für y eingesetzt und dieselbe nach x aufgelöst, so ergibt sich

$$x = \frac{(17\,A\,l + 12\,B\,e - 17\,C\,e - 17\,B\,l)\,100}{17\,f\,l - 12\,e\,f - 17\,d\,l} \quad \dots\dots \quad (B)$$

Für den Schlackentypus C erhält man auf ähnliche Weise:

$$A + \frac{x\,d}{100} + \frac{y\,e}{100} = B + \frac{x\,f}{100} \quad \dots\dots \quad (1)$$

$$\frac{17}{34}\left(B + \frac{x\,f}{100}\right) = C + \frac{y\,l}{100} \quad \dots\dots \quad (2)$$

Aus der Gleichung (2) erhält man die Unbekannte

$$y = \frac{100\,B + x\,f - 200\,C}{21} \quad \dots\dots \quad (C')$$

und dieser Werth in die Gleichung (1) eingesetzt, ergibt die zweite Unbekannte

$$x = \frac{(2\,A\,l + B\,e - 2\,B\,l - 2\,C\,e)\,100}{2\,f\,l - e\,f - 2\,d\,l} \quad \dots\dots \quad (C)$$

Für den Schlackentypus D ist wieder zufolge der Zusammensetzung der Schlacke:

$$\frac{40}{30}\left(A + \frac{x\,d}{100} + \frac{y\,e}{100}\right) = B + \frac{x\,f}{100} \quad \dots\dots \quad (1)$$

$$2\left(C + \frac{y\,l}{100}\right) = B + \frac{x\,f}{100} \quad \dots\dots \quad (2)$$

Aus der Gleichung (2) resultirt:

$$y = \frac{100\,B + x\,f - 200\,C}{21} \quad \dots\dots \quad (D')$$

und nach Einsetzen dieses Werthes in die Gleichung (1) ergibt sich

$$x = \frac{(4\,A\,l + 2\,B\,e - 3\,B\,l - 4\,C\,e)\,100}{3\,f\,l - 2\,e\,f - 4\,d\,l} \quad \dots\dots \quad (D)$$

Dem Schlackentypus E entsprechen die folgenden 2 Gleichungen:

$$\frac{48}{30}\left(A + \frac{x\,d}{100} + \frac{y\,e}{100}\right) = B + \frac{x\,f}{100} \quad \dots\dots \quad (1)$$

$$4\left(C + \frac{y\,l}{100}\right) = B + x\,f \quad \dots\dots \quad (2)$$

Aus Gleichung 2 das y bestimmt, gibt

$$y = \frac{100\,B + x\,f - 400\,C}{41} \quad \dots\dots \quad (E')$$

und der Werth von y in die Gleichung 1 eingesetzt, gibt

$$x = \frac{(8\,A\,l + 2\,B\,e - 5\,B\,l - 8\,C\,e)\,100}{5\,f\,l - 2\,e\,f - 8\,d\,l} \quad \dots\dots \quad (E)$$

Für den Schlackentypus F ist:

$$\frac{54}{30}\left(A + \frac{xd}{100} + \frac{ye}{100}\right) = B + \frac{xf}{100} \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

$$9\left(C + \frac{yl}{100}\right) = B + \frac{xf}{100} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

Aus der Gleichung (2) wird wie früher

$$y = \frac{100\,B + xf - 900\,C}{9\,l} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (F')$$

und dieser Werth für y in die Gleichung (1) eingesetzt, ergibt

$$x = \frac{(9\,Al + Be - 5\,Bl - 9\,Ce)\,100}{5\,fl - 9\,dl - ef} \quad \ldots \ldots \quad (F)$$

Beispiel Nr. 1. Es steht täglich folgende Erzmenge zur Verfügung: 50 t geschmolzenes Erz (vom Schlackenrösten), 80 t geröstete Erze und Steine und ein Erzhaufen von 200 t, welcher in etwa 2 Wochen verschmolzen werden soll. Ferner ist ein Vorrath quarziger Erze vorhanden, der ebenfalls thunlichst bald aufgearbeitet werden soll. Schliesslich ist ein beständiger Vorrath der als Zuschläge nothwendigen Eisenerze und des Kalksteines vorhanden. Die Analysen der genannten Substanzen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt worden:

Bezeichnung	SiO_2	FeO	CaO	Al_2O_3	Zn	Cu	Pb	S	Ag	Au
	Procenten									
Geschmolzenes Erz	30	30	.	.	8	.	15	3	0,172	0,00344
Geröstetes Erz	10	30	.	.	8	6	20	5	0,137	0,00172
Erzhaufen	28	21	4	4	5	.	21	2	0,188	0,00172
Dürrerze	90	6	.	.	.	.	.	.	0,343	.
Eisenerze	10	75	.	.	.	.	.	.	.	.
Kalkstein	5	.	50	.	.	.	.	.	.	.
Koks (mit 10 Proc. Asche)	5	.	2	3	.	.	.	.	.	.

Es wird nun angenommen, dass die Erze in demselben Verhältnisse, als sie vorhanden sind, verschmolzen werden sollen. Ausserdem sollen für jede Charge von den Dürrerzen 50 k genommen werden, und die Brennstoff-Charge soll 150 k Koks betragen. Wegen einfacherer Umrechnung wird hier der Satz mit 1000 k angenommen, welcher in Wirklichkeit zwei Chargen entsprechen würde. Auch ist die Zusammensetzung der Beschickung in diesem Falle leicht auf 100 umzurechnen. Der nun aus der Menge der Erze berechnete Inhalt an Schlackenbildnern, sowie der Inhalt des Silbers und des Goldes wird am besten wieder in einer Tabelle zusammengestellt.

Bezeichnung	Menge	SiO_2	FeO	CaO	Al_2O_3	Zn	Cu	Pb	S	Silber	Gold
	Kilogramm									Gramm	
Geschmolzenes Erz	100	30,0	30	.	.	8,0	.	15	3	172,0	3,44
Geröstetes Erz	160	16,0	48	.	.	12,8	9,6	32	8	219,2	2,75
Erzhaufen	300	84,0	63	12	12,0	15,0	.	63	6	564,0	5,16
Dürrerze	50	45,0	3	.	.	.	.	.	.	171,5	.
Koks	150	7,5	.	3	4,5	.	.	.	.	.	.
Summe	760	182,5	144	15	16,5	35,8	9,6	110	17	1126,7	11,35

Nur ungefähr die Hälfte des Schwefels blieb zur Bildung des Steines zurück. Im Ganzen sind 17 k vorhanden, daher zur Steinbildung 8,5 k Schwefel erübrigt. Zunächst werden 9,6 k Kupfer durch den Schwefel unter Bildung von Cuprosulfid gebunden, und zwar: $Cu_2S : 2Cu = x : 9,6$. $x = 12$ k Cuprosulfid und es sind

daher vom Kupfer 12 — 9,6 = 2,4 k Schwefel in Anspruch genommen worden. Im Ganzen sind in der Charge 8,5 k Schwefel enthalten, weshalb 8,5 — 2,4 = 6,1 k noch mit Eisen gebunden werden müssen. Da FeS : S = 88 : 32 = x : 6,1, so ist x = 16,7 k und demzufolge sind zur Bildung von Schwefeleisen 16,7 — 6,1 = 10,6 k Eisen nothwendig. Diese Eisenmenge entspricht $10{,}6 \times \frac{9}{7} = 13{,}6$ k FeO, welche von der in den Erzen enthaltenen Menge von FeO in Abzug gebracht werden müssen. Es bleiben daher nur 144,0 — 13,6 = 130,4 k FeO zur Schlackenbildung verwendbar.

Nach den Summen der einzelnen Bestandtheile erscheint für das Verschmelzen der Erze der Schlackentypus C in ökonomischer Hinsicht der geeignetste zu sein. Es ist deshalb

$$x = \frac{(2\,Al + Be - 2\,Bl - 2\,Ce)\,100}{2\,fl - ef - 2\,dl} \text{ und}$$

$$y = \frac{100\,B + xf - 200\,C}{2\,l}.$$

Werden nun die bezüglichen Werthe eingesetzt, so erhalten wir

$$x = \frac{[(2 \times 182{,}5 \times 50) + (130{,}4 \times 5) - (2 \times 130{,}4 \times 50) - (2 \times 15 \times 5)]\,100}{(2 \times 75 \times 50) - (5 \times 75) - (2 \times 10 \times 50)} =$$

$$= \frac{571\,200}{6125} = 93{,}2 \text{ k Eisenerzzuschlag und}$$

$$y = \frac{(100 \times 130{,}4) + (93{,}2 \times 75) - (200 \times 15)}{2 \times 50} = \frac{17\,030}{100} = 170{,}3 \text{ k Kalk-}$$

steinzuschlag.

Da ein Theil des in den Erzen enthaltenen Zinkes beim Schmelzen verflüchtigt, ein anderer aber in den Stein und in das Werkblei übergeht und schliesslich ein Theil desselben in den Ofenbrüchen enthalten ist, so ist nur noch zu ermitteln, wie viel von dem vorhandenen Zink als Zinkoxyd verschlackt wird. Nach den diesbezüglichen Erfahrungen kann angenommen werden, dass 80 Proc. des Zinkes als Zinkoxyd in die Schlacke übergehen, daher im vorliegenden Falle $\frac{35{,}8 \times 80}{100} = 28{,}64$ k Zn oder 35,6 k ZnO verschlackt werden. Um nun die procentuelle Zusammensetzung der bei der angeführten Charge entstehenden Schlacke zu berechnen, ist es noch nothwendig, die in den Zuschlägen (die Werthe von x und y) enthaltenen Schlackenbildner (SiO_2, FeO, CaO) zu ermitteln und dieselben zu den zugehörigen Gliedern der vorstehenden Tabelle zuzählen, wodurch auch die totale Menge der Schlackenbildner bestimmt wird. In Folge dieser Rechnung erhält man: SiO_2 = 200,3 k, FeO = 200,3 k, CaO = 100 k, ZnO = 35,6, Al_2O_3 = 16,5. Die Summe der so berechneten Schlackenbildner beträgt 552,7 k. Die Schlacke hält aber auch gewisse Mengen von Blei, Schwefel u. s. w., und es entspricht so ziemlich der Wirklichkeit, wenn angenommen wird, dass die Schlackenbildner nur 97 Proc. der Schlacke ausmachen.

Hieraus ergeben sich nun folgende Umrechnungen:

$$SiO_2 = \frac{200{,}3 \times 97}{552{,}7} = 35{,}17 \text{ Proc.}$$

$$FeO = \frac{200{,}3 \times 97}{552{,}7} = 35{,}17 \text{ „}$$

$$CaO = \frac{100 \times 97}{552{,}7} = 17{,}55 \text{ „}$$

$$ZnO = \frac{35{,}6 \times 97}{552{,}7} = 6{,}24 \text{ „}$$

$$Al_2O_3 = \frac{16{,}5 \times 97}{552{,}7} = 2{,}89 \text{ „}$$

Zusammen 97,02 Proc.

Diese Berechnung zeigt, dass sich die Zusammensetzung der erschmolzenen Schlacke dem gewählten Typus ziemlich nähert. Die Menge des in der Charge (Erze und Zuschläge) enthaltenen Bleies wird durch folgende einfache Rechnung bestimmt.

$$\frac{110 \text{ k Blei} \times 100}{873{,}5 \text{ k (Erz und Zuschläge)}} = 12{,}6 \text{ Proc.}$$

Zum Zwecke dor Bestimmung der Werkbleimenge und des Silbergehaltes des Werkbleies ist es nothwendig, folgende Annahmen zu machen. 1) Die Menge der Charge, welche in den Flugstaub übergeht. Dieselbe wird von der Menge des feinen Erzkornes in der Charge, von dem Winddruck, von der Höhe des Ofens und vom Ofenbetriebe selbst abhängig sein. 2) Die Verluste an Blei, Silber und Gold beim Schmelzen (durch Verflüchtigung und Verschlackung). Dieselben hängen wieder von der Zusammensetzung der Schlacke, von der Beschaffenheit der Erze und vom Ofengange ab. 3) Die Menge von Silber, Gold und Blei, welche in den Stein übergeht, ist von den Eigenschaften der Schlacke, von der Menge und Beschaffenheit des Brennstoffes und vom Ofengange abhängig. Die Werthe für die Flugstaubbildung und die Verluste wechseln nicht nur mit der Verschiedenheit der Werke, sondern auch auf einer und derselben Hütte und es lassen sich hierfür nur auf Grund von durch längeren Hüttenbetrieb erlangten Betriebsdaten verlässliche Annahmen machen. Für vorliegendes Beispiel nimmt man an, dass 10 Proc. der Charge beim Schmelzen in Flugstaub übergeht, und dass weiter ein Silberverlust von 3 Proc. und ein Bleiverlust von 8 Proc. bei derselben Arbeit stattfindet. Der Goldverlust beim Schmelzen wird als Null angenommen, indem bei dieser Operation in Folge der bekannten Gründe (Nichtberücksichtigung kleiner Goldgehalte der Erze, Verlust bei der Probe, Probenausgleich u. s. w.) in der Regel ein Zugang resultirt. Ferner wird angenommen, dass in den Stein 10 Proc. des Bleiinhaltes übergehen und dass dieses Blei denselben Gehalt an Silber und Gold wie das Werkblei selbst besitzt. Schliesslich wird noch die Annahme gemacht, dass die Menge des Cu_2S, FeS und Bleies 90 Proc. des Steines ausmacht. In Folge dieser Annahmen erhält man:

110 k — 9 k (Bleiverlust beim Schmelzen) = 101 k Blei.
101 k — 10,1 k (Bleimenge im Flugstaub) = 90,9 k Blei.
1126,7 g — 33,8 g (Silberverlust beim Schmelzen) = 1092,9 g Silber.
1092,9 g — 109,3 g (Silberinhalt des Flugstaubes) = 983,6 g Silber.
11,35 g — 1,14 g (Goldinhalt des Flugstaubes) = 10,21 g Gold.

Das nun so berechnete Ausbringen an Silber und Gold vertheilt sich, wie gesagt, auf den Stein und auf das Werkblei, und zwar in folgender Weise.

Der beim Verschmelzen der Charge fallende Stein würde enthalten CuS_2 = 12 k, FeS = 16,7 k, Pb = 3,6 k und von den übrigen Metallen zusammen ebenfalls 3,6 k, weshalb der Steinfall für eine Charge 35,9 k betragen würde. Weil der Silbergehalt des Bleies im Stein und des Werkbleies gleich ist, so ist

$$90{,}9 \text{ k P} : 983{,}6 \text{ g Ag} = 3{,}6 \text{ k Pb} : x,\ x = 38{,}95 \text{ g Ag}$$

$$\text{und ebenso für Gold } y = \frac{10{,}21 \times 3{,}6}{90{,}9} = 0{,}404 \text{ g Au.}$$

35,9 k Stein : 38,95 g Ag = 100 : x', x' = 108,5 g oder 0,1085 Proc. Silber
35,9 k Stein : 0,404 g Au = 100 : y', y' = 1,13 g oder 0,00113 Proc. Au.

Die beim Schmelzen fallende Werkbleimenge und der Gehalt des Werkbleies berechnet sich wieder wie folgt: 983,6 g Silber — 38,95 g (Inhalt des Steines) = 944,65 g Ag im Werkblei und 10,21 — 0,404 = 9,806 g Gold im Werkblei. Das Ausbringen an Werkblei ist nun gleich 90,9 k Pb — 3,6 k Pb + 0,94465 k Ag + 0,009806 k Au = 88,25 k.

Der Silbergehalt des Werkbleies ergibt sich aus der Proportion 88,25 : 944,65 = 100 : x, x = 1070,42 g oder 1,0704 Proc. und der Goldgehalt aus 88,25 : 9,806 = 100 : x, x = 11,11 g oder 0,01111 Proc.

Wie bereits erwähnt wurde, beträgt die Menge der Erze und Zuschläge nur 873,5 k, und da die Charge mit 1000 k gegeben wurde, so ist hier die früher angedeutete Umrechnung nothwendig. Der Coëfficient ist für diesen Fall $x = \frac{1000}{873,5} = 1,1448$. Es sind daher alle Bestandtheile mit der Zahl 1,1448 zu multipliciren, wobei sich die richtigen Mengen ergeben.

	k	Abgerundet auf 5 k
Geschmolzenes Erz	114,48	115
Geröstetes Erz	183,17	185
Erz vom Erzhaufen	343,44	345
Silbererze	57,24	55
Eisenerz	106,70	105
Kalkstein	194,96	195
	999,99	1000
Koks . . . 15 Proc.		150 k

Die Analysen der Erze beziehen sich auf trockene Erze; es muss daher eine dem Nässegehalte derselben entsprechende Correctur des Gewichtes vorgenommen werden. Für dieses Beispiel wäre eine derartige Correctur bei den „Erzen vom Erzhaufen“ und bei den Eisenerzen nothwendig, weshalb bei denselben eine Nässebestimmung öfter auszuführen wäre.

Silberbleischmelzerei- und Bleiraffinirwerke in den Vereinigten Staaten beschreibt eingehend J. Bräuning (Z. Bergh. 42, 244).

Verarbeitung der Rammelsberger Erze in den Unterharzer Hütten wurde in der Festschrift zum Deutschen Bergmannstag von J. Bräuning und J. Siegemann beschrieben. Von den Rammelsberger Erzen verhüttet Herzog Julius- und Frau Sophienhütte die Bleierze zu Werkblei, deren weitere Verarbeitung aber, sowie die der kupferhaltigen Erze zu Oker stattfindet. Messing aber wird seit 1869 nicht mehr hergestellt. Die Rammelsberger Bleierze sind sehr geringhaltig und noch mehr wegen ihrer widerspenstigen Beimengungen schwer verhüttbar. Im Allgemeinen enthalten sie nur 12 Proc. Blei, 18 Proc. Zink, 5 Proc. Eisen, 0,3 Proc. Kupfer, 13 bis 16 Proc. Schwefel. Neben Metallsulfiden schliessen sie demnach etwa zur Hälfte taube Gangart ein, nämlich vorwaltend Schwerspath und etwas Kalkspath. Thonschiefer kommt nur selten und ausschliesslich im Erzklein vor. Eine Aufbereitung nach dem specifischen Gewichte würde unpraktisch sein wegen der hohen Dichte des Schwerspathes. Dabei schwankt der Metallgehalt aber in sehr weiten Grenzen. Zwei für die beiden Hütten von von demselben Haufwerke auf der Rammelsberger Halde gleichzeitig entnommene Proben ergaben z. B.:

Ag	Cu	Pb	Zn	Fe	S
0,016	0,37	11,00	19,00	4,64	17,05
0,013	0,37	8,20	16,50	6,10	13,06

Dieses Schwanken beobachtet man insbesondere bei den etwa 90 Proc. der Gesammtheit ausmachenden „Stufferzen“ und „Bergkern“ in Stücken von 2 bis 8 k Gewicht. Die Abweichungen des Metallgehaltes haben es denn mit sich gebracht, dass die Hütten von der Bergverwaltung

das Erz zu einem vereinbarten festen, beiden Theilen unter normalen Verhältnissen einen mässigen Gewinn belassenden Preise für die Tonne übernehmen. Die auch auf diesen Rohbleihütten nach Grössenstufen getrennt gehaltenen Erze werden dann einer mehrfachen Röstung unterworfen; die erste derselben findet im Freien, in sehr grossen Haufen (von 11,5 qm Grundfläche, 4 qm Oberfläche, 4,5 m Länge der schrägen Seitenfläche, etwa 2 m senkrechter Höhe) statt; durch dichte Packung der etwa 400 t Roherz jeden Haufens, wobei grobe Stücke zum unteren Theil und zur Mitte, immer kleinere nach oben und aussen hin genommen, die Decke aber von Schlieg und die Aussenseiten von einer starken Lage von Röstklein aus früheren Röstungen gebildet werden, sucht man den Röstprocess zu verlangsamen und eine weitgehende Sulfatbildung zu erreichen. Ein derartiger Rösthaufen verharrt, durch sein in 24 bis 36 Stunden abbrennendes Holzbett entzündet, 8 bis 9 Monate in Glut, wobei von der 3. bis 4. Woche an und bis zum Ende des 3. Monats regulinischer Schwefel sich an der Oberfläche ausscheidet, der aus hierzu eingestampften Vertiefungen gesammelt wird; danach kommt freie schweflige Säure fast gar nicht mehr zur Entwicklung, sondern bilden sich nur noch Sulfate im Rösthaufen selbst. Dieser ersten folgen noch zwei Röstungen unter Schuppen und von 2 und von 3 Monaten Dauer, so dass der ganze Röstprocess einschliesslich der Umarbeitung der Haufen etwa 15 Monate an Zeit verlangt. Beim Umarbeiten wird aber schon das Röstklein ausgehalten und, während die Stückerze weiter geröstet werden, mit Wasser ausgelaugt, wobei das Röstklein

aus der Röstendecke	50 bis 60	Proc.	Zinksulfat
aus dem Innern des 1. Feuers über	20 „ 25	„	„
des 2. Feuers etwa	15	„	„
des 3. Feuers etwa	12	„	„

gibt (die Haufen der Nachröstungen erhalten keine Decke von Klein). Diese Auslaugung geschah früher in Kästen, seit 1888 in rotirenden eisernen Trommeln. Die Laugen werden darauf 20 bis 24 Stunden lang in einer Temperatur von 80 bis 85° erhalten und auf diese Weise von Eisen ziemlich befreit, das sich als basisches Sulfat abscheidet. Die durch längere Ruhe geklärte Lauge wird darnach bis zur Gaare versotten und in flache Krystallisationsgefässe abgelassen. Der aus ihnen abgeschiedene, fast reine Zinkvitriol wird zumeist an Weissfarbenfabriken verkauft und ausserdem nur etwa 250 t jährlich durch Einschmelzen im Krystallwasser calcinirter Vitriol dem Handel übergeben. Ersterer hat einen mittleren Bestand von ZnO 27,00, MnO 0,50, FeO 0,05, CdO bis zu 0,05, CoO bis 0,01, SO_3 27,95 und Wasser 44,00 Proc. (Summe 99,56).

Das ausgelaugte und in Flammöfen (der feinere Schlamm auf der Eisenplatten-Abdeckung der Feuerzüge) getrocknete Röstklein wird hierauf zusammen mit den bei der Röstung unzerfallen gebliebenen Stückerzen auf Werkblei verschmolzen; da letztere reicher an Schwerspath zu sein pflegen, kann man ihren Bleigehalt auf selten mehr als 8 Proc. schätzen, während der des Röstkleins 14 bis 15 Proc. beträgt;

beide mengt man deshalb so zusammen, dass das Röstklein etwas mehr als die Hälfte beträgt, gibt als Zuschlag 20 bis 30 Proc. der eigenen und etwa 25 Proc. Schlacken von der Verarbeitung der eisenreicheren kupferhaltigen Erze in Oker. Die solcher Gestalt erzielte Schlacke, deren sehr basische Natur das im gerösteten Erz immer noch reichlich enthaltene Zink entfernen und unschädlich machen soll, wird, wenn man den gefundenen Schwefelgehalt der Gegenwart von etwa 20 Proc. Metallsulfiden zuschreibt, als eine Singulo-Silicat-Schlacke, in der sich die Sauerstoffmengen der Basen zu denjenigen der Kieselsäure und Thonerde fast genau wie 1 : 1 verhalten, aufgefasst. Sie besteht nämlich aus SiO_2 12,87 Proc., Al_2O_3 3,12, BaO 23,40, CaO 2,10, MgO 0,42, FeO 20,64, ZnO 26,00, PbO 0,50, CuO 0,87, MnO 1,48 und S 6,40 Proc. — Die Schmelzung findet in Hochöfen von 6 m Höhe, 1,05 m Durchmesser in der Formebene, 1,40 m Durchmesser in etwa 1,25 m über den Formen und 1,20 m Durchmesser an der Gicht statt; der Wind wird durch 5 gleichmässig im Umkreise vertheilte Formen unter 30 bis 32 mm hohem Quecksilberdruck zugeführt. Durchschnittlich vermag solch ein Ofen nicht mehr als 10 t geröstetes Erz bez. 14 bis 15 t Beschickung, während 24 Stunden zu verarbeiten bei einem Ausbringen von 12,5 bis 13 Proc. des Erzes an Werkblei und einem Verbrande von etwa 22 Proc. des Erzes und etwa 15 Proc. der Beschickung an Koks. Die Ofengase werden durch die in die langen Flugstaubkanäle eingelegten Zughindernisse vom Staub befreit; die in der Nähe der Gichten sich ablagernden feinen Erztheilchen werden zum Theil direct wieder dem Schmelzofen zugeführt, zum Theil aber mit zum Bedecken der Rösthaufen benutzt, wobei der Zinkgehalt als Sulfat gewonnen wird; der in grösserer Entfernung von den Oefen abgelagerte Flugstaub aber stellt sich grösstentheils als fast reines Zinkoxyd und dessen Sulfat mit verhältnissmässig geringem Bleioxydgehalt dar und wird mit Schwefelsäure zu Zinkvitriol umgesetzt, während der grösstentheils aus Bleisulfat bestehende unlösliche Rückstand den Schmelzungen beigegeben wird. — Die beiden Rohbleihütten haben zusammen 17 Hochöfen, von denen immer 10 im Betriebe, die übrigen in durch die reichlichen Zinkansätze während der 6- bis 7wöchentlichen Betriebsdauer benöthigter Reinigung oder in Reserve sind. Von den 3 Erzlaugereien mit zugehörigen Zinkvitriolsiedereien besitzt jede 10 Laugetrommeln, die erforderlichen Klärbecken und 4 Siedepfannen, welch letztere, um der Verunreinigung durch fremde, insbesonders Eisensalze vorzubeugen, aus auf Eisenplatten ruhendem Walzblei hergestellt sind. Mit einer Betriebskraft von 3 zusammen 80 Pf. besitzenden Turbinen und 5 zusammen 166 Pf. erzielenden Dampfmaschinen und einer Belegschaft von fast 450 Köpfen gewinnen die Hütten jährlich aus 33 bis 35 000 t Bleierzen 4000 bis 4200 t Werkblei, 3000 bis 3300 t Zinkvitriol in Krystallen und 200 bis 250 t calcinirten Zinkvitriol. — Das erzeugte Werkblei wandert nun in die Oker'schen Hüttenwerke. Hier wird es wegen seines grossen Kupfergehaltes zunächst in einem Saigerofen mit geneigtem Herde entschlickert. Um die Entsilberung zu er-

leichtern, wird beabsichtigt, es fernerhin darnach vorzuraffiniren, zur Zeit jedoch wird es dann sofort durch drei Zinkzusätze entsilbert, wobei der letzte Schaum repetirt wird. Das Raffiniren (Entzinken und Entabstreichen) des Armbleies geschieht durch Einleitung von Wasserdampf in die gefüllten Kessel, welche endlich mittels Rösler'scher Bleipumpe entleert werden. So erhält man jährlich etwa 5000 t Handelsblei. — Den Zinkschaum verschmilzt man jetzt zusammen mit den reichen Rückständen im Hochofen auf Reichblei. Obwohl man hier keine nennenswerthen Silberverluste zu erleiden argwöhnt, da die mit dunkler Gicht arbeitenden und mit Condensationsvorrichtungen versehenen Hochöfen nur sehr wenig schwach silberhaltigen Flugstaub niederschlagen, sowie auch die fallenden, überdies der Verhüttung wieder zugeführten Schlacken nur 0,01 Proc. Silber enthalten, wird doch in Erwartung eines wenn auch geringen wirthschaftlichen Vortheils beabsichtigt, demnächst den Schaum zu destilliren. — Der im Saigerofen erhaltene Schlicker von 20 bis 35 Proc. Kupfergehalt wird mit Rammelsberger Schwefelkiesen im Hochofen verschmolzen; man erhält neben etwas Speise Kupferstein und durch Verblasen derselben Granalienkupfer; das dabei fallende Werkblei muss seiner Verunreinigung halber zunächst weiter gereinigt werden, ehe es dem andern Werkblei beigegeben werden kann. — Das aus der Treibarbeit hervorgehende Blicksilber enthält 92 Proc. Silber und 0,85 Gold, welche in alter bewährter Weise getrennt werden, indem man das Rohsilber auf Testen unter der Muffel feinbrennt und die Silbergranalien in Porzellangefässen löst. Durch Elektrolytkupferabfälle fällt man aus dem Silbersulfat Cementsilber, während die entstandene Kupfervitriollauge in die Vitriolsiederei wandert; nachdem man das in den Porzellangefässen abgeschiedene Fällgold mit Schwefelsäure ausgekocht hat, wird es ebenso wie das Cementsilber zu Barren gegossen, deren Feingehalt beim Golde 986,5, beim Silber 997,5 beträgt. Dem Silber folgt ein Theil des in den Erzen enthaltenen Wismuths bis in die letzte Glätte und sogar bis in den beim Feinbrennen des Blicksilbers fallenden Testmergel. Diese 30 bis 40 Proc. Wismuth haltigen Producte werden zur Nutzbarmachung derselben an andere Werke verkauft. Jährlich erzeugen die Oker'schen Werke gegen 75 k Gold und 7500 k Silber, allerdings nicht allein aus dem Werkblei, sondern auch aus den übrigen Rammelsberger Erzen, zu denen sie auch gelegentlich und in nicht vorwaltender Masse fremde Schmelzgüter, vorzugsweise edelmetallhaltiges Rohkupfer oder Kupferstein hinzukaufen. Die Betriebskräfte, einschliesslich derjenigen für die elektrische Beleuchtung, liefern Wassergefäll und Wasserdampf mit etwa 400 Pf., der jährliche Brennmaterialienbedarf beträgt gegen 9000 t Koks, 11 500 t Steinkohlen, 4000 t Braunkohlen.

Hier kommen auch die Kupfererze und die neben Kupfer zugleich Blei enthaltenden sogenannten „melirten“ Erze des Rammelsberges zur Verhüttung; von ihnen walten der Menge nach letztere vor, so dass der durchschnittliche Kupfergehalt aller nicht mehr als 6,5 Proc. beträgt, zumal als Zuschlagerze noch vorzugsweise nur blei- und schwefelhaltige

„kiesige“ Erze verwendet werden. Alle diese Erze sind silber- und goldhaltig und mehr oder weniger reich an Schwefelkies, Blende, Schwerspath und auch etwas Thonschiefer. Während man aber bei den Bleierzen nur Grössenunterschiede macht, classirt man hier nach dem Erzgehalt und bei den Kupfererzen unterscheidet man sogar drei Sorten. Es enthalten durchschnittlich in Procenten

	Kupfererz I	Kupfererz II	Kupfererz III	Melirtes Erz	Kiesiges Erz
Au	0,00011	0,00009	0,00008	0,00016	0,00006
Ag	0,017	0,011	0,007	0,017	0,008
Cu	17,66	9,64	4,68	4,52	1,01
Pb	3,70	2,41	1,77	9,98	6,65
Bi	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Fe	23,02	30,37	33,52	12,41	24,51
Zn	9,55	5,82	4,89	21,45	15,45
Mn	0,82	1,39	1,57	1,36	2,37
Ni	0,05	0,05	0,05	0,12 (Ni + Co)	0,08 (Ni + Co)
Co	?	0,05	0,07		
S	32,11	38,22	40,43	23,65	32,96
As	0,12	0,21	0,25	0,11	0,15
Sb	0,18	0,14	0,12	0,26	0,18
SiO_2	3,37	3,21	3,87	4,79	4,46
Al_2O_3 . . .	1,72	3,11	1,80	2,54	3,11
$CaCO_3$ . . .	1,16	2,05	3,72	2,57	4,32
$MgCO_3$ . . .	0,40	0,80	1,08	0,99	0,84
$BaSO_4$ . . .	5,61	2,18	1,17	14,79	3,50

Alle diese Erze werden zunächst geröstet zur Schwefelsäurefabrikation. Man hat hierzu dreierlei Oefen in Gebrauch: Schachtröstöfen für Stückerze und schwefelärmeres Röstgut (melirtes Erz und Kupferstein), als Kiesbrenner bezeichnete niedrige Oefen mit drehbarem Rost für die schwefelreichen, hierin den Schwefelkiesen nahestehenden Erze, insbesondere Kupfererze, und Schliegröstöfen, nämlich nach Art der rheinischen Blenderröstöfen construirte dreistöckige Muffelöfen mit Feuerung, in denen die Feinerze wie in den Fortschaufelungsöfen fortbewegt werden. Diese Oefen bewältigen jährlich 27 000 bis 28 000 t Röstgut und liefern Röstgase mit 4 bis 5 Vol.-Proc. schwefliger Säure. — Die Kammersysteme, in welche die Röstgase treten, und von denen die älteren kleineren je 3 Kammern, das zuletzt erbaute aber eine grössere Haupt- und kleinere Nebenkammer von zusammen 4500 cbm enthalten, fassen insgesammt 24 500 cbm und sind alle mit Glover- und Gay-Lussac-Thürmen versehen. Die Salpetergase werden aus Chilisalpeter in den Röstöfen selbst unter Ausnutzung der Abhitze derselben erzeugt; sie mischen sich mit den Röstgasen vor deren Eintritt in die Gloverthürme; an Salpeter wird bei den älteren Kammern auf Schwefelsäure von 66° B. berechnet, 1,6 Proc., bei den modernen aber nur 1,1 Proc. verbraucht. Die Denitrirung der Gay-Lussac-Säure findet in den Gloverthürmen statt, wobei gleichzeitig 40 bis 45 Proc. der Kammersäure zu solcher von 60° B. concentrirt wird; weiter, bis zu 66° B., wird in Platingefässen nur wenig Säure concentrirt, da sie schon mit 50 bis 60° B. von den

Superphosphatfabriken angekauft wird. Zur Reinigung der Rohsäure dient Schwefelwasserstoff. Jährlich werden etwa 20 000 t Rohsäure von 50° B. producirt. — Die blendereichen melirten Erze werden noch einer Nachröstung unterworfen. — Beim Schmelzen arbeitet man auch hier des hohen Zinkgehaltes wegen mit sehr basischen Schlacken; es enthalten nämlich die Schlacken

	aus melirtem Erz	aus Kupfererz
SiO_2	24 Proc.	22 Proc.
(Fe + Mn) O . .	41 „	55 „
ZnO	12 „	8 „
Al_2O_3	6 „	6 „
(Ba + Ca) O . .	8 „	4 „

ferner etwa 1 Proc. Cu, 0,5 Proc. Pb und 0,001 Proc. Ag.

Den Erzen wird etwa 15 Proc. Kupferkniest (mit Metallsulfiden durchsetzter Thonschiefer) und 60 bis 70 Proc. Schlacken des eigenen Betriebes, welche zum Theil bei der Concentration der Kupfersteine, zum Theil beim Kupfererzschmelzen gefallen sind und nur ausnahmsweise Schweissofenschlacken zugesetzt; der hohe Zinkgehalt erfordert auch viel Koks, etwa 15 bis 17 Proc. der Beschickung. In dieser Weise werden zu Oker jährlich etwa 24 000 t Erz, einschliesslich Kniest, verschmolzen. — Die als Sumpföfen zugestellten runden Hochöfen haben in Höhe ihrer fünf Formen 1,25 m, in der Gicht des conischen Ofenschachtes 1,75 m Durchmesser, bei 6 m Höhe und bei 35 bis 40 mm Quecksilberhöhe-Windpressung; sie arbeiten mit dunkler Gicht. Das Zink geht grösstentheils in die Schlacke, zum Theil aber auch in den erzeugten Stein, zum Theil als Ofengalmei in den Ofenschacht; dieser wird hierdurch allmählich so verengt, dass man zur Reinigung den Ofen nach 6 bis 8 Monaten bei Kupfererzen, nach 3 Monaten bei melirten Erzen niederblasen muss. Die selten auftretenden Eisenausscheidungen (Hochofensauen) werden in ihrer Bildung hintangehalten durch vorübergehendes Verschmelzen speisereichen Steines, der die Ofensohle wieder frei macht. Eine Kühlung des Ofengestelles durch Wasser findet nur an den Formen statt. Aufgeführt sind die Oefen aus gewöhnlichen Mauersteinen; den Ofenschacht umschliesst ein auf Säulen ruhender, mit einer einfachen Steinlage von fast unbegrenzter Dauer ausgemauerter Blechmantel. Die Kupfererze liefern einen Rohstein von 30 bis 35 Proc. Kupfer, die davon getrennt gehaltenen melirten Erze Werkblei und einen Bleistein mit 22 bis 25 Proc. Kupfer; letzterer wird nach vorausgegangenem Rösten nochmals im Hochofen concentrirt und dann dem Kupferrohsteine beigegeben. Ausser der Erzschmelze findet die erste Concentration des kupferarmen Bleisteines, die Verarbeitung der vom Saigern herrührenden Schlicker, die Verschmelzung der silberreichen Rückstände mit dem Zinkschaume, sowie die Reduction der Glätte in diesen Hochöfen insoweit statt, als nicht die geringen Mengen dieser Substanzen veranlassen, zwei dazu vorhandene kleinere Oefen derselben Construction von ebenfalls 6 m Höhe, aber nur 1 bez. 1,25 m Durch-

messer und 4 Formen vorzuziehen. Die Flammofenarbeiten werden in zwei getrennten Gebäuden ausgeführt; das eine derselben dient zur Concentration der Rohsteine (Spuren), das andere zur Schwarzkupfergewinnung aus dem Spursteine und zum Raffiniren des Schwarzkupfers zu Anoden. — In der Spurhütte schmilzt man in zwei je 8 t fassenden Waleser Oefen unter Zuschlag von 6 bis 7 Proc. Kniest den in der Schwefelsäurefabrik gerösteten Rohstein ein und lässt, ohne zuvor Schlacke zu ziehen, die Schmelze in eine Reihe gusseiserner Töpfe ablaufen, welche mit Ueberlauf versehen und treppenförmig zu einander gestellt sind. Hierbei trennt sich die Schlacke vom Steine in der Weise, dass die dem Abstiche zunächst stehenden Töpfe Stein, die entfernter und tiefer stehenden Schlacke bekommen. Dieser Spurstein, der zwischen Blau- und Weissmetall steht und 60 Proc. Kupfer enthält, wird auf Holzbetten so weit geröstet, dass die nächste Schmelzung ohne erneute Steinbildung Schwarzkupfer liefert; diese Schmelzung findet in den jenen Spuröfen ähnlichen Oefen ohne weiteren Flussmittelzuschlag statt, da die regelmässig erneute Sandausfütterung der Ofenwandungen die zur Schlackenbildung nöthige Kieselsäure liefert. — Das Schwarzkupfer wird in Oefen von etwa 7 t Fassungsraum zu Anodenkupfer von 98,5 Proc. Cu und 0,12 Proc. Ag raffinirt und beim nachfolgenden elektrolytischen Processe von dem verunreinigenden Antimon, Arsen und Wismuth befreit. Durch die Elektrolyse erhält man neben den Edelmetallen ein ungewöhnlich reines Handelskupfer (Kathodenkupfer); der chemische Bestand beider wurde nämlich bestimmt zu

	Anodenkupfer	Kathodenkupfer	
Cu	98,589	99,9937	99,9946
Ag + Au . .	0,111	0,0050	0,0040
Pb	0,039	—	—
Bi	0,096	—	—
As	0,454	—	—
Sb	0,350	0,0008	0,0011
Fe	0,030	Sp.	Sp.
Ni	0,041	—	—
O	—	0,0024	0,0028
Unlöslich . .	0,003	—	—
	99,713	100,0019	100,0025

Von solchem Kathodenkupfer vermag die Hütte jährlich 1490 t zu liefern. — Die bei der Erzverschmelzung sowie der Verarbeitung gewisser blei- und kupferhaltiger Zwischenproducte erhaltene speisige und antimonhaltige Kupferlegirung wird durch oxydirendes Schmelzen in einem Gebläseflammofen in unreines Rohkupfer übergeführt, welches man durch Abstich in ein Wasserbecken zu Granalien zertheilt, aus denen man mit Schwefelsäure Kupfervitriol darstellt. Das Granalienkupfer besteht nämlich aus Cu 92,636 Proc., Ag + Au 0,405 Proc., Pb 0,337 Proc., Bi 0,464 Proc., As 2,152 Proc., Sb 2,950 Proc., Fe 0,157 Proc. und Ni 0,245 Proc. — Bei der Vitriolisirung gebraucht man einen Luftdurchzug gestattende Gefässe und überbraust zeitweise die

Granalien mit einem Gemisch von heisser verdünnter Schwefelsäure und von der bei der Vitriolausscheidung hinterbleibenden Mutterlauge. Der hierbei entstehende Rohvitriol enthält die Edelmetalle sowie Blei und Wismuth und auch das meiste Arsen und Antimon in wasserunlöslichen Verbindungen, welche sich deshalb bei der folgenden Auflösung und Vitriolsiedung in Bleipfannen als sogenannter „Silberschlamm“ ablagern; diesen befreit man nach Ablassen der überstehenden Vitriollauge in die Krystallisirgefässe durch Filterpressen von der anhaftenden Flüssigkeit.

Die neben wenig Eisen und Nickel Arsen und Antimon enthaltenden Vitriolmutterlaugen werden an letzteren durch ihre wiederholte Benutzung zur Granalienlösung natürlich sehr angereichert, da sich aber beide Metalle auch andererseits wieder in den Lösegefässen und Siedepfannen abscheiden, so ist der Handelsvitriol dennoch von ihnen frei; bezüglich des Eisens und Nickels müssen aber, wenn auch erst nach langen Zeiten, die Mutterlaugen aufgearbeitet werden.

Steinkohle in Bleischachtöfen versuchte L. S. Austin (Eng. Min. Dec. 1894). Darnach sollen Steinkohlen nur in geringen Mengen genommen werden wegen ihrer Dichtigkeit; der daraus entstehende Uebelstand kann durch theilweisen Zuschlag von Holzkohlen vermieden werden. Steinkohlen dürfen nicht genommen werden bei arsen- und kupferhaltigen Erzen. Man soll das Zusetzen der Steinkohlen sorgfältig überwachen, um unvollständige Reduction zu vermeiden. Mit Vortheil kann man Steinkohlen verwenden, wenn der Preisunterschied zwischen ihnen und Koks gross ist. Die gesammte Brennmaterialmenge muss wenigstens 1 bis 2 Proc. mehr betragen, als wenn nur Koks genommen werden. Der weisse starke Rauch, der bei Anwendung von Steinkohlen an der Gicht entsteht, strömt in dichten Mengen aus dem Schornsteine, wie wenn sich Blei verflüchtigt. Kohlengase verflüchtigen sich und bilden mit der Luft an der Gicht explosive Gemenge, die bei Oberfeuer explodiren. Die Flammen schlagen hoch zum Schornsteine heraus und entzünden dabei auch den feinen Flugstaub, der in den zu dem Schornsteine führenden Zügen liegt (vgl. Bergh. Zg. 1895, 160).

Gewinnung von Blei und Bleisulfat. Nach A. Macdonald (D. R. P. Nr. 80 600) wird in einem Converter mit basischem Futter durch geschmolzenen Bleiglanz Luft oder Sauerstoff hindurchgeblasen:



$$2PbS + O_2 = PbS_2O_2 + Pb.$$

Es wird hierbei metallisches Blei abgetrennt, welches in dem Converter zurückbleibt, während eine Verbindung PbS_2O_2 als Dampf entweicht. Dieser Dampf wird in einer besonderen Oxydationskammer aufgefangen und eine hinreichende Menge Luft eingeblasen, wodurch die Verbindung PbS_2O_2 in fast reines Bleisulfat und Schwefeldioxyd nach folgender Gleichung zerlegt wird:



$$PbS_2O_2 + 4O = PbSO_4 + SO_2.$$

Das Schwefeldioxyd kann zur Herstellung von Schwefelsäure verwendet werden.

Betriebsergebnisse der Blei- und Silberhütte zu Přibram werden mitgetheilt (Bergh. Zg. 1895, 132).

Zur Verhinderung von Hüttenrauchschäden empfiehlt C. Wetzel (Bergh. Zg. 1895, 332) Auffangung der Rauchgase und Auswaschung derselben in einem Gasometer (?).

Quantitative Bestimmung von Blei und Wismuth beschreibt ausführlich O. Steen (Z. angew. 1895, 530). — Elektrolytische Bestimmung des Bleies beschreiben A. Kreichgauer (Z. anorg. 19, 89), sowie H. Nissenson und B. Neumann (Chemzg. 1895, 1142).

Blei für chemische Fabriken: s. Schwefelsäure.

Silber.

Silber-Antimonerz-Lagerstätte von Aranyidka in Ungarn beschreibt R. Helmhacker (Bergh. Zg. 1895, 111).

Das Zurückgehen der Chlorinationen von Silbererzen in der Laugerei mit Thiosulfaten erklärt C. A. Stetefeldt (Bergh. Zg. 1895, 171 u. 350) durch die Reaction:



$$2AgCl + ZnS = Ag_2S + ZnCl_2.$$

In der Laugerei ist diese Reaction sehr langsam; aber da das Waschen in tiefen Langbottichen 24 Stunden und länger dauert, so ist volle Gelegenheit vorhanden für ihre Wirkung. In der Aspen-Mühle wurde z. B. eine Probe von geröstetem Erze 15 Minuten im Laboratorium mit Wasser gewaschen und gab eine Chlorination von 74,3 Proc. Dasselbe Erz, nachdem es 12 Stunden in Berührung mit Wasser geblieben war, gab eine Chlorination von nur 54,9 Proc., eine Differenz von 19,4 Proc. — Bei der gewöhnlichen Laugerei kann das Zurückgehen der Chlorinationen sehr nachtheilig auf die Extraction wirken; bei Anwendung vom Russell-Process hingegen wird das gebildete Schwefelsilber durch die Extrasolution wieder in Lösung gebracht. So z. B. beim Arbeiten von Erz in der Aspen-Mühle mit 3,74 Proc. Zn als Zinkblende war die Chlorination des gewaschenen Erzes nur 34,0 Proc., aber die Extrasolution extrahirte 83,1 Proc.

Zum Entsilbern von Blei will J. A. Mays (D. R. P. Nr. 78706) eine Schleudermaschine verwenden. Dabei wird einem in Drehung versetzten, mit geschmolzenem Zink oder dergleichen beschickten Behälter das silberhaltige Blei von der Mitte her zugeführt, worauf das Blei, durch Schleuderkraft nach dem Umfang getrieben, nach Durchströmen des Bades dieses an geeigneter Stelle verlässt und in einen Sammler gelangt.

Zur Entsilberung von Werkblei wird nach Foreign Chemical & Electrolytic Syndicate (D. R. P. Nr. 78896) Bleichlorid dadurch aus Bleioxyd oder Oxychlorid gebildet, dass letztgenannte Bleiverbindungen mit einem Ueberschuss von wässeriger Salzsäure gemahlen werden. Das Verhältniss ist ungefähr 10 hl Salzsäure von 34° w. auf 1 t Bleioxyd. Das gleichzeitig gebildete Chlorsilber wird ausgelaugt

unter Vermittelung einer starken Salzsäurelösung oder einer starken Lösung einer Alkalichlorverbindung oder Erdalkalichlorverbindung. Das hierdurch gewonnene Silberchlorid kann als metallisches Silber aus der dasselbe enthaltenden Lösung durch Bleischwamm oder fein zertheiltes Blei ausgeschieden oder das Silber dadurch gewonnen werden, dass die Silberchloridlösung in innige Berührung mit irgend einem zu Silber elektropositiven Metall gebracht wird. Ein Erwärmen der beim Auswaschen des Bleichlorids gewonnenen Lauge beschleunigt das Abscheiden des Silbers, besonders wenn Blei als Reductionsmetall genommen wird. Anstatt das Silberchlorid aus dem Bleichlorid auszulaugen, kann man das Silber auch in Gegenwart des letzteren reduciren und es von demselben dadurch trennen, dass man dasselbe über metallischem Blei in einem geschlossenen Gefässe schmilzt und diese Operation mit dem Bleibade mit nacheinander zugeführtem silberhaltigen Bleichlorid wiederholt und hierbei das Bleibad bis zu einem beliebigen Grade silberreich macht, um das Silber auf bekannte Weise abzutreiben (vgl. Z. angew. 1895, 167). Das gereinigte Bleichlorid wird gewaschen, getrocknet, geschmolzen und in diesem Zustande elektrolytisch in Blei und Chlor zersetzt. Empfohlen wird der Apparat von Lyte (s. Elektrochemie).

Tellur im Werkblei und sein Verhalten beim Entsilbern. Versuche von F. Heberlein (Bergh. Zg. 1895, 41) ergaben, dass man aus tellurhaltigem Werkblei durch die Entsilberung vermittels Zinks ein nahezu tellurfreies Armblei herstellen kann, und dass das Blicksilber durch Abtreiben mit Raffinatblei tellurfrei gemacht werden kann, so dass Tellur in Blei- und Silbererzen auf die Qualitat der beiden Endproducte: Handelsblei und Feinsilber ohne Einfluss ist. Es wurde ferner nachgewiesen, dass sich 100 g des im rohen Werkblei vorgelaufenen Tellurs bei der Entsilberung in folgender Weise in die End- und Zwischenprodukte vertheilten:

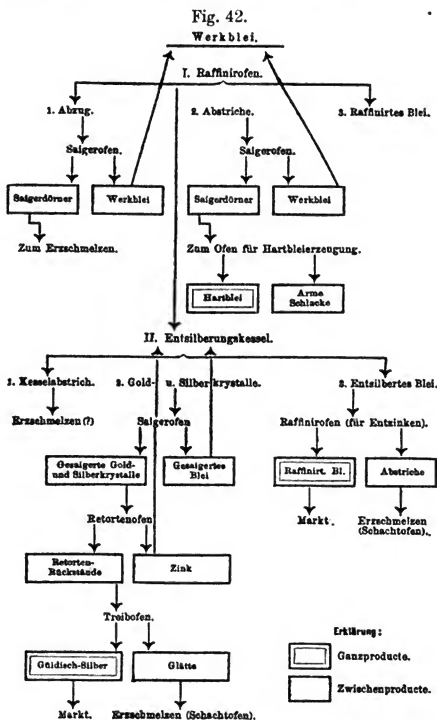
Saigerdörner	7,4 g
Antimonabstrich	2,2 „
Producte der Destillation	10,9 „
Gewöhnliche Glätte	50,5 „
Tellurglätte	7,3 „
Flugstaub und Test des Treibherdes . .	18,1 „
Verkaufssilber	0,2 „
Verkaufsblei	3,4 „

Entsilberung von Werkblei mit magnesiumhaltigem Zink von E. Hasse (Bergh. Zg. 1895, 321) ergaben, dass $^1/_3$ Proc. Magnesium enthaltendes Zink (etwa 1 Proc.) eine genügende Entsilberung des Werkbleies mit einmaligem Zusatze ermöglicht. Nachdem das Bleibad so weit abgekühlt war, dass der Zinkschaum sich ausgeschieden hatte, wurde dessen Hauptmenge abgehoben, zunächst unter Mitnahme von möglichst wenig Blei. Allmählich bildete sich am Rande eine feste Kruste und schliesslich fror die Oberfläche ganz ein. Nun wurde noch einmal Feuer gegeben, bis der Rand abgeschmolzen war, und nach abermaligem Abscheidenlassen des Schaumes wurde der Rest

desselben unter Mitnahme von reichlichen Mengen Blei sehr sorgfältig abgehoben. Der erste Abhub ist zur weiteren Verarbeitung geeignet, der zweite, welcher an Menge bedeutend zurücksteht, wird vortheilhafter Weise repetirt. Nach einiger Uebung gelang es, den Silbergehalt des Armbleies auf 0,0006 Proc. herunterzubringen, eine Grenze, bei der man unbedenklich mit der Entsilberung aufhören kann.

Für Zinkentsilberung in Amerika nach Parker gibt G. Kroupa (Bergh. J. 1894, 379) folgenden Stammbaum:

Fig. 42.



Vertheilung des Silbers in Werkbleibarren. Die Versuche von R. Rosenlecher (J. 1894, 281) führten (nach gef. Mitth.) zu folgenden Ergebnissen: Die Oberfläche ist meist reicher als

die Bodenfläche bez. Unterseite der Barren, d. h. diejenige Seite, welche beim Giessen nach unten gerichtet war. Die Seitenflächen zeigen mittlere Gehalte, während die höchsten Gehalte sich auf oder nahe der Oberfläche des Barrens, und zwar in der Regel im tiefsten Punkte der Lungerstelle befinden. Auf der Oberfläche selbst ist im Allgemeinen jene Hälfte, welche die Lungerstelle enthält, reicher an Silber als die andere. Dasselbe kann auch von dem ganzen Barren gesagt werden. Wollte man z. B. wie bei der Probenahme von Goldbarren verfahren und an den oberen Ecken der Bleibarren Aushiebproben nehmen, so würde man falsche Resultate erhalten; ein besseres Resultat würden dagegen die Ecken der unteren Bodenfläche geben. Auch durch die von den diagonal gegenüberliegenden, jedoch auf Ober- und Unterseite auf verschieden gelegenen Ecken genommenen Aushiebe oder Bohrproben glauben Manche ein brauchbares Resultat zu gewinnen. Zu beachten ist, dass bei der Probenahme durch Bohren von den verschiedenen Punkten ein und desselben Barrens stets gleiche (dem Volumen nach) oder doch wenigstens annähernd gleiche Mengen entnommen werden müssen, z. B. indem man den betreffenden Bohrer gleich tief an allen Stellen einbohrt. Nur auf solche Weise hat es einen Sinn, an mehreren Stellen von einem Barren Probematerial zu entnehmen, was ja ebenfalls deutlich aus dem Vorstehenden hervorgeht. Um einen richtigen mittleren sogen. Durchschnittsgehalt zu finden, ist es eine der ersten Vorbedingungen, dass bei der Probenahme sowohl von den reichsten als auch ärmsten Stellen Material entnommen werde. Wie gezeigt, liegt der reichste Punkt solcher Barren, welche eine deutliche Einsenkung auf der Oberfläche zeigen, auf oder äusserst nahe der Oberfläche, und zwar auf derjenigen Seite, auf welcher die grösste Tiefe der Lungerstelle sich befindet. Der an Silber ärmste Punkt dagegen befindet sich in der Mitte des Barrens; um daher von beiden Stellen Probematerial entnehmen zu können, muss man den Barren in der Mitte seiner Längsrichtung zerschneiden. Es geschieht dies mittels einer nicht zu sehr geschränkten, guten und nicht zu groben Stahlsäge (einer sogen. Metallsäge) unter Aufsammeln der bei dieser Arbeit fallenden Bleisilberspäne (Sägespäne), wobei natürlich Schmiermittel, wie Oel, Seifenwasser u. dgl. nicht angewandt werden dürfen. Wollte man den Barren der Quere nach durchschneiden, etwa in der Mitte der Länge oder durch einen durch den tiefsten Punkt der Lungerstelle gehenden Querschnitt, so würde man im ersten Falle ein zu niedriges, im letzteren ein zu hohes Resultat erlangen; denn in jenem Falle hätte man von den reichsten Partien, in diesem aber von den ärmsten Stellen keinen Antheil bekommen. Um daher den erwähnten Bedingungen zu entsprechen und mit ein und demselben Schnitte sowohl Material aus dem reichsten, als auch aus dem ärmsten Punkte zu erhalten, muss man den Barren in der Mitte seiner Längsrichtung, und zwar von der Seite aus, auf welcher sich der tiefste Punkt der Lungerstelle befindet, bis gut zur Mitte durchschneiden. Liegt die Lungerstelle symmetrisch zur Mitte, so ist es gleich, von welcher Seite aus

man den Barren einschneidet. Zeigt der Barren zwei getrennte Lungerstellen, welche symmetrisch zur Mitte liegen (alsdann sind auch zwei gleiche oder nahezu gleiche Maximalgehaltspunkte vorhanden), so ist es ebenfalls einerlei, von welcher der beiden kurzen Seiten aus man in der Längsrichtung in den Barren einschneidet. Es sei denn, dass eine der beiden Lungerstellen bedeutend tiefer und grösser ausgebildet sei als die andere. In diesem Falle wähle man die Seite mit der tieferen Lungerstelle zum Einschnitte. Da jedoch Barren mit zwei getrennten Lungerstellen, sowie solche mit symmetrisch zur Mittellinie liegender Lungerstelle ziemlich selten zu finden sind, so wählt man am einfachsten nur aus jenen zuerst erwähnten, mit einseitig liegender Lungerstelle die nöthige Anzahl zum Einschnitte aus. Bei den künstlich gekühlten Barren, welche keine Lungerstelle erkennen lassen, ist es ebenfalls gleich, von welcher Seite man einschneidet; hat der Barren jedoch an einer Schmalseite eine grössere Stärke als an der anderen, d. h. haben die Formen beim Giessen geneigt gestanden, so wählt man am besten die dickere Seite zum Einschnitte aus und schneidet ebenfalls bis zur Mitte der Länge ein; der Grund dafür ergibt sich aus dem analogen Verhalten der Barren mit natürlicher Abkühlung, in denen der bis zuletzt flüssige, also reichste Theil dort auftritt, wo die grösste umgebende Metallmasse, die ihn eben vor der raschen Abkühlung schützt, vorhanden ist. Von kleineren Lieferungen schneidet man jeden 3., 5. Barren, von grösseren jeden 10., 20 oder von sehr grossen gleichmässigen Lieferungen jeden 30. oder 50. Barren in der oben angegebenen Weise bis reichlich zur Mitte ein. Zu diesem Zwecke kann die Säge entweder von zwei Mann geführt werden, oder man könnte auch vielleicht eine durch Maschinenkraft angetriebene Säge, z. B. eine endlose Bandsäge, benutzen; da letztere jedoch sehr rasch umlaufen, müsste man sie mittels Wasser kühlen, was wieder ein nachheriges Trocknen der Metallspäne erfordern würde. Die auf die eine oder die andere Weise erhaltenen Metallspäne werden schliesslich nochmals innigst gemischt und alsdann von denselben das zur Probe nöthige Material entnommen.

Ungenauigkeit der Handelsprobe für Silber und der metallurgischen Statistik in Silberamalgamirwerken mit besonderer Bezugnahme auf die Behandlung gerösteter Erze durch Amalgamation und durch den Russellprocess. Nach Stetefeldt (Eng. Min. 58, 291) liegt der erste und hauptsächlichste Fehler in der Ungenauigkeit der Handelsprobe, der zweite in dem unrichtigen Probenehmen von den Amalgamirabgängen (vgl. Bergh. Zg. 1895, 16).

Probiren von Schwefelsilber bespricht Furman (Transact. Oct. 1895) für amerikanische Verhältnisse.

Gold.

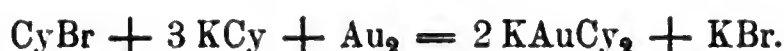
Geschichte des Zeller Goldbergbaues bespricht ausführlich M. v. Wolfskron (Oesterr. Bergh. 1895, 349).

Goldbergbau von Nagy-Almás in Siebenbürgen (Bergh. Zg. 1895, 31). — Goldseifenlager bei Olahyian in Siebenbürgen (das. S. 83). — Golderzgänge von Eule in Böhmen (das. S. 181). — Goldseifen der Mongolei nach R. Helmhacker (das. S. 182). — Goldgruben in Transvaal nach H. Smith (das. S. 264).

Goldvorkommen in Gyps. Zu Lake Austin, Westaustralien, in den Murchison-Goldfeldern ist in einer dünnen Lage von eisenschüssigem krystallinischen Gyps, in Verbindung mit reinem Fasergyps, Gold gefunden. (Eng. Min. 60, Nr. 3.)

Röstung goldhaltiger Erze beschreibt W. Lock (Iron Coal. 1895); ausführliche Referate von G. Kroupa (Oesterr. Bergh. 1895).

Auslaugen von Edelmetallen mit Hilfe von Cyanverbindungen. Nach H. L. Sulman und F. L. Teed (D. R. P. Nr. 83292) muss Gold in sehr fein zertheiltem Zustande zwischen anderen Verbindungen in den Erzen vorhanden sein, auch dürfen diese in Erzen enthaltenen Verbindungen (andere Stoffe als Edelmetalle oder deren Verbindungen) nicht die Lösungsfähigkeit des zur Verwendung kommenden Cyanids zerstören oder schädlich beeinflussen; ferner darf der Gehalt des Erzes an Edelmetall kein verhältnissmässig grosser sein; so können Erze, welche grobes Gold oder einen grossen Betrag von Gold, sowie Kupferverbindungen und gewisse andere metallhaltige Stoffe enthalten, erfolgreich mit Cyanid nicht behandelt werden, und verursachen kiesige Erze mancherlei Schwierigkeiten und Verluste an Cyanid. Selbst unter den günstigsten Bedingungen findet ein grosser Verlust an Lösungsmitteln statt; unter anderem auch wegen der Einwirkung der Kohlensäure der Luft, des übrigbleibenden Alkalis in dem zubereiteten Erz, der Bildung von preussisch Blau und anderer Cyanverbindungen u. dgl. Diese Verluste rühren davon her, dass Cyankalium allein nicht fähig ist, Gold aufzulösen, und deshalb eine atmosphärische oder sonstige Oxydirung erforderlich ist, um die Gewinnung von löslichem Doppelcyankalium und Gold zu bewirken, dass selbst mit Hilfe der Luft die lösende Kraft des Cyanids auf Gold verhältnissmässig schwach ist und längere Zeit erfordert, um eine vollständige Lösung zu bewirken. Es wurde nun gefunden, dass Halogenverbindungen des Cyans, nämlich Chlorcyan, Bromcyan oder Jodcyan, in gewissen Verhältnissen dem Cyankali in Wasser zugesetzt, eine Reihe sehr kräftiger und wirksamer Lösungsmittel für Edelmetalle, hauptsächlich für Gold, bilden. Die Lösung des Edelmetalles ist bei solchen Lösungsmitteln eine schnelle und vollständige, und während die Lösung alkalisch vor sich geht, sind die Nebenreactionen des Lösungsmittels auf die anderen Verbindungen des Erzes, wie z. B. Kupferkies odor Eisenkies, hinsichtlich ihrer Grösse sehr begrenzt, und die Kürze der Zeit, welche erforderlich ist, um das Gold aus dem Erz abzusondern, vermindert diese Nebenreactionen noch mehr. Die chemische Reaction, welche hierbei stattfindet, kann durch folgende chemische Formel veranschaulicht werden:



$$CyBr + 3\,KCy + Au_2 = 2\,KAuCy_2 + KBr.$$

Man stellt für sich Chlorcyan, Bromcyan oder Jodcyan nach einer bekannten Methode her und führt eins dieser Producte oder eine Mischung derselben dem Cyankalium in erforderlichem Verhältniss zu. Diese Lösung, welche in geeigneter Weise mit Wasser verdünnt ist, wird dann dem zerquetschten Erz oder Erzproducte in einem passenden Gefässe von Holz oder dgl. zugesetzt. Die Lösung des Goldes findet dann in sehr kurzer Zeit statt. Die Gold enthaltende Lösung wird dann abgelassen und das Edelmetall durch Zusatz eines geeigneten Fällungsmittels, wie z. B. Zink, niedergeschlagen. Wenn es wünschenswerth ist, kann, nachdem das Cyankalium mit dem Erz vermengt worden ist, auch Cyanhaloid verwendet werden. (Z. angew. 1895, 667.)

Verarbeitung des in einer Goldchlorid- oder Goldbromidlösung durch Schwefligsäure und Schwefelwasserstoff entstandenen Goldniederschlags beschreibt G. Kroupa (Oesterr. Bergh. 1895, *69). Auf den Black Hills Works wurden 1893, als der Cholera wegen die Chlorkalkpreise stiegen, mehrere tausend Tonnen Erze mit Brom behandelt. Die Fällung des Goldes aus der Goldbromidlösung geschieht wie aus der Goldchloridlösung mittels Schwefligsäure und Schwefelwasserstoff. Der dadurch entstandene Niederschlag, welcher bekanntlich aus Schwefelgold, Arsen- und Antimonsulfiden, Schwefelkupfer, Schwefelsilber, Schwefel u. s. w. besteht, wird in Graphittiegeln verschmolzen (vgl. Z. angew. 1895, *165).

Laugegefäss für Erze. Nach E. und L. Davidson, G. Cedergren und M. Söderlund (D. R. P. Nr. 79415) vgl. Z. angew. 1895, *140).

Zur Goldgewinnung aus australischen Antimonerzen schmilzt man diese in einem Tiegel, lässt etwas abkühlen, fügt geschmolzenes Blei hinzu, rührt um und giesst die Masse in Formen, wo sich dann zuunterst goldhaltiges Blei absetzt, welches sich leicht von der Decke trennen lässt (Eng. Min. 59, 393).

Goldgewinnung in Brasilien geschieht nach P. Ferrand (Bergh. Zg. 1895, 168) wesentlich durch Amalgamation.

Cyanidlaugung von Golderzen bespricht A. Brand (Chem. Ind. 1895, 89). Die gesammte Goldausbeute des Witwatersrand, seitdem Goldgewinnung daselbst stattfindet, betrug in Unzen:

1887	1888	1889	1890
23155	208122	369557	494817
1891	1892	1893	1894
729238	1210867	1478477	2024162

Davon wurden durch das Cyanidlaugeverfahren gewonnen:

1891	1892	1893	1894
17332	160194	304498	587368

Das Verfahren selbst wurde bereits beschrieben (J. 1894, 288). — Dasselbe bespricht C. G. Särnström (Tekn. Tids. 1895, 3).

Cyanidverfahren. G. Kroupa (Oesterr. Bergh. 1895, *583) beschreibt die Anlage in Worcester, Transvaal, nach dem Verfahren von Siemens & Halske, wobei das Gold aus den Cyanidlaugen elektrolytisch gefällt wird. Als Kathoden dienen dünne Bleibleche; auf jedem Rahmen hängen drei Bleche, jedes 0,61 × 0,92 m gross, weshalb die Oberfläche eines Rahmens 1,674 qm beträgt. In einem Bade hängen 87 Rahmen, was einer Kathodenoberfläche von 145,64 qm für ein Bad entspricht. Jedes Blech wiegt 0,453 k, daher für einen Rahmen 1,359 k und für ein Bad 1,359 × 87 = 118,25 k Blei nothwendig sind. Durch Einwirkung des Stromes werden die Nichtmetalle an der Anode ausgeschieden, und wenn diese ein Metall ist, so beginnt dasselbe zu oxydiren. Kohle wäre als Anode gut geeignet, aber durch die Wirkung des Stromes zerfällt sie nach und nach in Staub, welcher das Cyankalium zersetzt. Die feinen Kohlentheilchen bleiben in der Lösung suspendirt und können auch durch Filtration nicht beseitigt werden. Wird Zink als Anode verwendet, so bildet sich in der Lösung ein weisser Niederschlag von Zinkferrocyanid. Während der Auslaugung bildet sich stets in der Lauge eine kleine Menge von Ferrocyanid, welches mit dem bei der Goldausfällung an der Zinkanode entstandenen Zinkoxyd die Bildung des genannten Niederschlages verursacht. Beim Siemens-Halske-Processe werden Eisenbleche zur Herstellung von Anoden verwendet. Auch diese oxydiren während der Einwirkung des Stromes, und das entstandene Eisenoxyd bildet mit dem in der Lösung vorhandenen Ferrocyanid den charakteristischen Niederschlag von Berlinerblau. Dieser Umstand erklärt auch, warum bei dem Siemens-Halske-Verfahren die Menge des Ferrocyanids in der Lösung nicht zunimmt. Aus dem gesammelten Niederschlage von Berlinerblau kann das Cyanid wieder gewonnen werden. Es wird der Niederschlag in Aetznatron aufgelöst, worauf die Lösung eingedampft wird. Der Rückstand wird dann mit Kaliumcarbonat geschmolzen, wobei sich ein schönes Cyankalium ergibt. Dieser Process der Rückgewinnung des Cyankaliums wurde in Worcester bis nun nur mit kleinen Mengen (25 k) ausgeführt und die dabei erhaltenen Resultate waren zufriedenstellend. Diese Thatsache wäre insbesondere für die Behandlung von sulfidischen Erzen (Concentrate) von Wichtigkeit, weil bei denselben ein grosser Theil der Cyankaliumlösung unter Bildung von Ferrocyanid zersetzt wird. — Es wird zur Goldfällung nur ein sehr schwacher Strom verwendet, und zwar wird die Stromstärke mit 0,6 Ampère auf 1 qm Kathodenoberfläche angegeben. Die Kathoden sind voneinander 5 cm entfernt und die Spannung beträgt 7 Volt. Die Verwendung eines schwachen Stromes soll folgende Vortheile bieten: 1. Der Goldniederschlag ist hart und adhärirt an den Bleiblechen. 2. Die Anoden halten längere Zeit aus, da ihre Dauer mit der Stromstärke im Verhältnisse steht. In einer Laugereianlage, welche monatlich 3000 t Lauggut verarbeitet, werden im Durchschnitt für diese Zeit 489 k Eisen verbraucht. 3. Es wird zur Erzeugung des Stromes nur eine unbedeutende Kraft in Anspruch genommen. Dieselbe wird mit 2400 Watt angegeben, und da

1 Pf. 746 Watt gleich ist, so entspricht die motorische Kraft $3^1/_2$ Pf., doch werden in Wirklichkeit 5 Pf. gebraucht.

Die Extractionsanlage nach dem Siemens-Halske-Verfahren zeigt Fig. 43 im Schnitt. Die 5 Laugbottiche *a* sind aus 7,5 bis 10 cm dicken Dauben hergestellt. Die Dauben sind in der Regel etwas länger als die innere Tiefe des Bottichs und nach dem Halbmesser des Bottichs rund ausgearbeitet. Auch die Stossflächen der einzelnen Dauben müssen nach dem Mittelpunkte zu zugeschnitten werden. Die einzelnen Dauben sind nicht mit Feder und Nuth verbunden, sondern nur einfach angestossen und mit 14 bis 15 aussen am Bottich angebrachten zweitheiligen Zugringen dicht zusammengehalten. Die Böden der Bottiche sind aus 7,5 cm starken Dielen hergestellt, welche mit Feder und Nuth und einem aus Bleiweiss oder Glätte und Glycerin bestehenden Dichtungsmaterial verbunden werden. Die Laugbottiche ruhen mit ihren Böden auf Trämen, welche auf gemauerten Pfeilern aufliegen. Die äusseren Pfeiler haben einen ringförmigen, bez. hufeisenförmigen, die inneren aber einen rechteckigen Querschnitt. Vorn und rückwärts sind die Pfeiler durch kurze Mauern verbunden, in welchen nur zwei Oeffnungen zum Wegfahren der Laugrückstände freigelassen sind. Die in den Laugbottichen angebrachten Filter bestehen aus 4 × 10 cm grossen Holzleisten, welche 30 cm auseinander gestellt sind. Sie sind am Boden des Bottichs mit Holzstiften befestigt und haben am unteren Theile eine

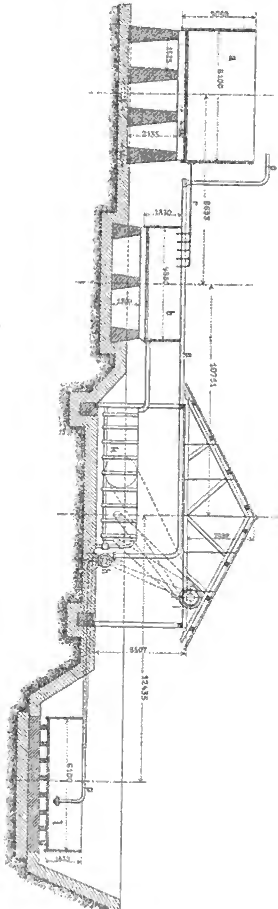


Fig. 43.

Anzahl 2 cm hoher und 7,6 cm breiter Oeffnungen, welche das Zusammenfliessen der filtrirten Lösung gestatten. Auf die obere Fläche der Holzleisten kommen 2,54 cm im Quadrat messende Holzstreifen zu liegen, welche 2,54 cm voneinander entfernt sind. Nachdem auf diese Leisten eine zweite Lage derselben, jedoch quer zu liegen kommt, so werden auf diese Art durch die Holzstreifen Oeffnungen von 2,54 cm im Quadrat gebildet. Die beiden Lagen der Holzstreifen gehen nicht bis zu den Bottichwänden, sondern lassen hier ringsherum eine 3,8 cm breite Ringfläche offen, welche zum Theil mit gebogenen Holzstreifen ausgefüllt wird. Auf die beiden Lagen der Holzstreifen kommt nun das eigentliche aus Cocosnussmatte und Klettenreisern bestehende Filter, welches an den Bottichwänden mittels eines in dem früher erwähnten ringförmigen Raum eingepressten 1,25 cm dicken Seiles festgehalten wird. Ueber das Filter werden nun wieder wie auf der untersten Lage (am Boden) 2,64 × 7,62 cm Leisten angebracht, welche 15 cm voneinander entfernt liegen und den Zweck haben, beim Austragen der Laugrückstände das Filter vor Beschädigung zu schützen. Vor jedem Bottich befindet sich unten das Röhrensystem *r*, welches zur Ableitung der filtrirten Lösung zu den Klärbottichen *b*, die ausserdem als Behälter für die Goldlösungen dienen, gebraucht wird. Der Bottich *b* nimmt die starken Lösungen (die Reichlauge) auf, während in den andern Bottich die schwachen Lösungen (die Armlauge) geleitet werden. Die 3,2 cm im Durchmesser messenden Röhren *r* werden einmal zur Leitung der Reichlauge, das anderemal durch Umschaltung der Hähne für die Armlauge benutzt. Die Sammelbottiche *b* sind ähnlich construirt wie die Laugbottiche, nur sind sie kleiner und haben kein Filter und keine Austragsöffnung. Der Durchmesser derselben beträgt 4,88 m, während er bei den Laugbottichen 6,10 m gross ist. Zum Füllen der Laugbottiche mit Lauggut dient ein oberhalb derselben angebrachtes Geleise. Auf der einen Seite der Batterie werden die vollen Wagen auf einer schiefen Bahn aufgezogen und nach dem Entleeren auf der anderen Seite wieder heruntergebremst. Jeder Bottich fasst 135 t Lauggut. Das Austragen der Laugrückstände geschieht in der Regel durch eine am Boden des Bottichs hergestellte Oeffnung, welche von Aussen nach Art des Mannloches bei den Dampfkesseln geschlossen ist. Sollen die Laugrückstände weggeschwemmt werden, so befindet sich die Austragsöffnung in der senkrechten Wandung des Bottichs. Von den Sammelbottichen gelangt die Lauge durch 7,6 cm weite Röhren zu den Bädern *k* der Elektrolyse. Die Reichlauge wird in den zwei oberen und die Armlauge in den zwei unteren Niederschlagszellen der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Jede Niederschlagszelle ist 6,379 m lang und 2,605 m breit. Der Strom wird von der Dynamomaschine mit Hilfe von Kupferdraht auf den Längsseiten den Elektroden zugeführt. Die Bäder liegen nebeneinander, und es scheint mit Rücksicht auf die verlangte Qualität des Stromes (kleine Spannung), dass die Niederschlagszellen parallel geschaltet sind. Die Anoden sind 2,135 m lange, 0,915 m breite und

2,3 mm dicke Eisenbleche. Dieselben stehen auf Holzleisten, welche auf dem Bottichboden befestigt sind, und werden ausserdem in lothrechter Lage durch an den Wänden seitlich angebrachte Holzstreifen gehalten. Damit die Lauge durch die Niederschlagszellen ordentlich circulirt, sind einige Anoden direct auf dem Boden aufgesetzt, während wieder andere 2,6 cm über das Niveau der Lauge gehoben sind, wodurch ähnlich wie bei dem Fällapparat für Goldfällung mittels Zinks eine Anzahl von Abtheilungen gebildet wird, welche die Lauge im Schlangenwege durchfliessen muss. Um Kurzschlüsse zu verhindern, werden die Anoden mit Segeltuch bedeckt. Die Kathoden-Bleibleche werden zwischen zwei Eisendrähten aufgespannt und in einem leichten Holzrahmen befestigt, welcher alsdann zwischen die Anoden aufgehängt wird. Die entgoldete Lauge fliesst aus den Niederschlagszellen durch 7,6 cm weite Röhren zu den Vorrathsbottichen. Dieselben sind so gross wie die Laugbottiche und werden auf dieselbe Art hergestellt, nur selbstverständlich ohne Filter und Austragsöffnung. Aus diesen beiden Bottichen werden die Cyanidlösungen durch 7,6 cm weite Röhren und mittels der Centrifugalpumpe *h* zu den einzelnen Bottichen der Batterie gehoben. Der Antrieb der Centrifugalpumpe und der Dynamomaschine geschieht von der Haupttransmissionswelle *i* aus.

In der Worcester-Anlage gelangen zur Auslaugung die Amalgamationsrückstände (tailings), welche organische Stoffe und saure Salze halten. Weil diese Stoffe das Cyankalium zersetzen und hierdurch den Process unverhältnissmässig vertheuern würden, so ist eine Behandlung der tailings vor der Auslaugung mittels Aetzalkalien nothwendig. Die Menge der Aetzalkalien muss stets durch einen Vorversuch ermittelt werden. Wird zu diesem Zwecke Kalk verwendet, so muss ein Ueberschuss desselben vermieden werden, weil dadurch ebenfalls ein grösserer Verbrauch von Cyankalium entstehen könnte. Die alkalische Waschflüssigkeit besteht in der Regel aus einer sehr schwachen Cyankaliumlösung, welcher die nothwendige Menge von Aetznatron zugesetzt wird. Die Menge der alkalischen Waschflüssigkeit beträgt für den Bottich 10 t. Sonach beginnt das Auslaugen mit der starken Cyankaliumlösung, welche 0,05 bis 0,80 Proc. Cyanid enthält. Bei dem Cyanidverfahren verwendet man von der starken Lösung nie weniger als $^1/_3$ des Gewichtes der tailings. Hier werden für einen 135 t fassenden Bottich 70 t starker Lösung benutzt. Es werden in Zwischenräumen von 3 bis 5 Std. auf die tailings 5 t Lösung gepumpt; es scheint daher, dass die Auslaugung nach der sogenannten „Verdrängungsmethode" vor sich geht. Nach der starken Lauge wird die schwache Cyankaliumlösung auf die tailings gepumpt, und zwar im Ganzen 21 t. Diese Lösung hält nur 0,01 Proc. Cyankalium und hat eigentlich mehr den Zweck, die starke und das meiste Gold haltende Lösung zu verdrängen. Schliesslich wird das Lauggut mit Wasser gewaschen, wobei die Menge des Waschwassers mehr als 70 Proc. der Erzmenge beträgt. Die Zersetzungszellen sind abgeschlossen und werden nur einmal des Monats behufs „Kehrung" auf-

gemacht. Die Rahmen mit den Bleikathoden werden ausgehoben und die Kathoden durch frische Bleibleche ersetzt. Eine vollständige Reinigung der Niederschlagszellen ist nur nach längerer Zeit nothwendig, was gegenüber dem Zink-Fällapparat ebenfalls als ein Vortheil genannt werden muss. Die als Kathoden verwendeten Bleibleche halten 2 bis 12 Proc. Gold; dieselben werden in Barrenform umgeschmolzen, worauf das Gold aus dem goldhaltigen Blei durch Abtreibearbeit gewonnen wird. Die Ablagerung des Goldes während der Elektrolyse erfolgt in Form eines glänzenden gelben Ueberzuges der Bleibleche; das Adhäriren des Goldniederschlages an die Bleikathoden lässt nichts zu wünschen übrig. Der Verbrauch an Blei beträgt für den Monat 340 k, was nach den Bleipreisen in Südafrika einen Geldaufwand von ungefähr $1^1/_2$ d für die Tonne tailings erfordert. Durch reducirendes Schmelzen der Treibproducte kann der grösste Theil des Bleies rückgewonnen werden. In der Worcester-Laugereianlage werden monatlich rund 3000 t angereicherte Amalgamationsrückstände (tailings) verarbeitet und es betragen die Extractionskosten im Ganzen 450 Pfd. Sterl., oder 3 sh. für die Tonne. Diese Kosten vertheilen sich auf die einzelnen Arbeiten, wie folgt:

	für 3000 t	für 1 t
Das Beschicken und Entleeren der Laugbottiche	125 Pfd. Sterl.	0,84 sh.
Cyanid	75 „ „	0,50 „
Kalk	15 „ „	0,10 „
Aetznatron	6 „ „	0,04 „
Blei	14 „ „	0,09 „
Eisen	28 „ „	0,18 „
Löhne der eingewanderten Arbeiter (white labour)	65 „ „	0,44 „
Löhne und Proviant der Eingebornen	20 „ „	0,13 „
Kohle	57 „ „	0,38 „
Allgemeine Auslagen	45 „ „	0,30 „
Zusammen	450 Pfd. Sterl.	3,00 sh.

Die Vortheile der elektrolytischen Goldfällung sind beachtenswerth. Es ist insbesondere hervorzuheben, dass man bei dieser Fällung des Goldes sehr schwache Lösungen verwenden kann.

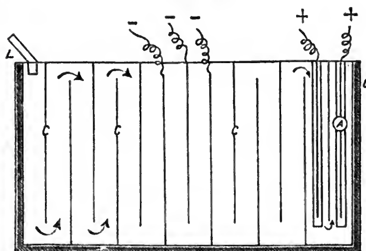
Verwendbarkeit des Cyanidverfahrens für die aufbereiteten Rückstände der Pochwerksamalgamation beschreibt ausführlich G. Kroupa (Oesterr. Bergh. 1895, 640).

Cyanidverfahren wird besprochen Eng. Min. 60, 27; Wells (das. 59, 21 u. 26) empfiehlt eine Lösung von $^1/_3$ Proc. Cyankalium und $^1/_4$ Proc. Bromcyanid.

Elektrolytische Gewinnung des Goldes aus Cyanidlaugen empfiehlt Keith (Min. World, März 1895). Nach weiteren Angaben (Electrician 1895, 637) wird eine Cyankaliumlösung von 0,1 bis 0,5 Proc. KCy mit 0,6 bis 0,3 k eines löslichen Quecksilbersalzes für 1 t Lösung versetzt. Die fein gepulverten Erze oder Rückstände werden der Laugerei mit dieser Lösung, wie bei den anderen Cyanidverfahren, unterworfen. Das Gold zersetzt das Quecksilbersalz, welches

dabei galvanische Verbindungen des Quecksilbers und der kleinen Goldtheilchen herstellt, was die Goldauflösung beschleunigt. Es ist gut, die Lösung in beständige Bewegung während des Durchseiens oder Laugens zu setzen, so dass frische, an Cyanid nicht erschöpfte Flüssigkeit mit dem Golde beständig in Berührung kommt. Um dies zu bewerkstelligen, wird die Lösung ganz oder theilweise häufig von den Laugewannen abgezogen oder geht beständig durch die Rückstände, bis die auflösende Wirkung vollendet ist. Es können demnach viel schwächere Lösungen benutzt werden als in dem Falle, wo die Cyanidlösung lange Zeit mit den Tailings (Rückständen) in Berührung sein muss. Die schwachen Lösungen sind vorzuziehen, weil der Materialverlust nicht gross ist und sie, wenn auch nicht so schnell, den starken an Lösungskraft gleichkommen. Wenn die Lösungen von den Laugegefässen kommen, fliessen sie beständig durch die elektrolytischen Niederschlagswannen. Es sind lange Kästen etwas über 60 cm tief und 60 cm breit, welche Kupferplatten von 60 $\times$ 60 cm enthalten. Letztere sind in den Kästen in Entfernungen von etwa 5 cm so aufgehängt, dass jede zweite Platte auf dem Boden und den Seiten der Kästen bleibt und die Zwischenplatten etwa 15 mm über dem Kastenboden sich erheben. Die Anzahl der Platten und die Länge der Kästen genügen, um die Fällung aller Metalltheile der Lösung ohne so grosse Stromdichte zu gesttatten, dass auch Wasserstoffabscheidung stattfindet. Wenn die Lösung in genügende Bewegung gekommen ist, kann die Stromstärke 10 Amp. auf 1 qm Kathodenfläche betragen, wenn aber die Lösung nach dem letzten Ende der Wanne oder des Kastens metallärmer wird, kann die Dichte dort nicht so gross sein. Bei einer durchschnittlichen Stromdichte von 0,6 Amp. auf 1 qm ist eine Kathodenfläche von 72 qm für eine Anlage zur Behandlung von 3000 t von Durchschnittstailings monatlich nöthig. 100 Platten von der genannten Grösse versorgen diesen Flächenbetrag. Diese Platten werden vorher mit Quecksilber amalgamirt und jede mit einer Klemme verbunden, welche mit dem negativen Pol der Stromquelle in Verbindung steht. Zwischen diesen Kathoden sind poröse Zellen angebracht, welche mit einer halbgesättigten Lösung eines Ammoniumsalzes, wie Chlorid oder Sulfat, gefüllt sind. In jeder Zelle ist ein Stab, Streifen oder Prisma aus Zink oder Eisen angeordnet und jeder derselben durch Draht mit einer anderen Klemme verbunden, welche mit dem positiven Pol der Elektricitätsquelle in Verbindung steht. Die gold-

Fig. 44.



reiche Lösung tritt durch das Rohr *L* (Fig. 44 S. 262) in die Wanne, geht unter der ersten Kupferplatten-Kathode *C* hindurch, über die zweite, unter die dritte u. s. w. in der durch die Pfeile bezeichneten Richtung, bis sie bei *O* ausfliesst. In den Räumen zwischen den Kathoden *C* befinden sich die porösen Zellen, welche Stäbe oder andere Gegenstände aus Zink, wie bei *A*, enthalten. In dieser Skizze sind nicht alle Theile wie in der Wirklichkeit abgebildet. Die Wanne ist in der Praxis verhältnissmässig viel länger. Die Cyanidlösung von Gold und Quecksilber fliesst beständig durch diese Wanne mit einer Geschwindigkeit, welche die Ausfällung des grösseren Theils ihres Metallgehaltes sichert. Genügt die Quecksilbermenge für die aus der Lösung auf den Kupferplatten erfolgenden Niederschläge nicht, um das Amalgam in einen hinreichend plastischen Zustand zu versetzen, so muss der Lösung mehr Quecksilbersalz zugesetzt werden. Verluste an Quecksilber sind nicht zu befürchten, da letzteres von dem elektrolytischen Niederschlag bedeckt ist. Da das Gold in sehr feinen Theilchen niedergeschlagen wird, ist die Quecksilbermenge, welche mit ihm zur Bildung eines plastischen Amalgams nöthig ist, etwa 3 bis 4 Mal grösser als die Goldmenge. Dieses Verhältniss variiert mit der Grösse des Goldniederschlags. (Vgl. Z. Elektr. 1895, 65.) Es werden poröse Gefässe von 25 mm Durchmesser und 60 cm Tiefe benutzt, und genügen 8 oder 10 in jedem Raum zwischen den Kathoden. Die Anodentheile werden zeitweise ersetzt und der Anodenelektrolyt mittels einer Handpumpe erneuert. Das Amalgam wird nach Bedarf von den Kathodenplatten entfernt. Praktisch geht kein Quecksilber verloren. Um diesen Process durchzuführen, darf die E. M. K. $^1/_2$ Volt nicht übersteigen. Ein Ueberschuss würde das Wasser des Elektrolyts zersetzen, dies unnöthig die Anode oxydiren und an der Kathode Wasserstoff in Freiheit setzen.

Einfluss einiger Platinmetalle auf die Richtigkeit der bei der Gold-Inquartationsprobe erzielbaren Resultate untersucht E. Priwoznik (Oesterr. Bergh. 1895, 272). Bei Platingehalt ist Schwefelsäure zum Auskochen nicht verwendbar, Salpetersäure bis 2 Proc. Platin. Wenn sich bei Ausführung von Goldmünzproben die zum Auskochen der Proberöllchen verwendete Salpetersäure gelb oder rothbraun färbt, so zeigt dies ohne Zweifel die Gegenwart von Palladium an. Da das Palladium in Salpetersäure löslich ist, so kann dessen Gegenwart bei den Goldinquartationsproben zu groben Fehlern keine Veranlassung geben. Nachtheiliger als ein Gehalt an Platin oder Palladium ist der Einfluss, welchen die gleichfalls in die Platingruppe gehörigen Metalle Iridium, Rhodium und Ruthenium auf die durch die Goldinquartationsprobe erhaltenen Resultate nehmen.

Zink.

Ballon für Zinkhütten. Steger (Z. Bergh. 1895, 167) empfiehlt, die Retortengase zu verbrennen, weil sie nach Analysen von

Fischer (J. 1880, 186) wesentlich aus Kohlenoxyd bestehen und daher stark giftig sind.

Vorrichtung zum Auffangen von Zinkdämpfen an Muffelöfen von Th. Hollek und C. Feikis (D. R. P. Nr. 79717; Z. angew. 1895, *164).

Verarbeitung von Blende. Nach M. A. J. Roux (D. R. P. Nr. 82099) wird die Blende gepulvert und mit Bleiglätte gemischt. Diese Mischung wird in eine Retorte gegeben und in derselben unter Ausschluss der Luft geschmolzen. Hierbei findet eine Zersetzung statt, in Folge deren das silberhaltige Blei sich abscheidet und auf den Boden des Schmelztiegels sinkt, wo es von Zeit zu Zeit abgestochen wird. Dem in dem Schmelztiegel zurückbleibenden Rückstande wird ein Flussmittel, beispielsweise Hochofenschlacke, zugefügt. Ist der Rückstand dadurch flüssig geworden, so werden erhitzte Luft, Dampf oder andere gasförmige Oxydationsmittel durchgeblasen, was eine Abscheidung von Zinkoxyd zur Folge hat. Dasselbe schwimmt oben und kann von Zeit zu Zeit durch Oeffnen des Schmelztiegels entfernt werden. Das Mischungsverhältniss der Beschickung des Schmelztiegels ändert sich entsprechend der Art des zu behandelnden Erzes. Es muss genügend Bleiglätte zugefügt werden, damit einerseits der grössere Theil des Erzes oxydirt werden kann und andererseits noch genug Bleiglätte übrig bleibt, um eine flüssige Masse zu erhalten, in welcher sich das silberhaltige Blei von dem Zinkoxyd abtrennt, welches letztere über der Bleiglätte schwimmt. Dem nach dem Abstechen des Bleies und Entfernen des Zinkes in dem Schmelztiegel verbleibenden Rückstande, welcher zum grössten Theil aus Bleioxyd besteht, wird alsdann wieder frisches Erz zugesetzt. Nach mehreren Operationen wird ein Theil des Bleioxyds durch Zufügung von kohlehaltigen Materialien reducirt und das dabei erhaltene Blei abgestochen. Nach einiger Zeit besteht der Rückstand in der Retorte aus einem Gemisch von Bleioxyd mit so viel Zinkoxyd, dass er für die Behandlung von Erz nach dem vorgeschriebenen Verfahren untauglich ist. Alsdann wird das Bleioxyd möglichst vollständig durch Zufügung von kohlehaltigem Material reducirt, das Blei scheidet sich ab und das zurückbleibende Zinkoxyd wird entfernt, worauf die Arbeit von Neuem beginnt. (Z. angew. 1895, *455.)

Verhütten geschwefelter Zinkerze geschieht nach R. Biewend (D. R. P. Nr. 81358) in Schachtöfen. Nach seinen Ausführungen (Z. angew. 1895, 356) bedürfen die Erze nur dann einer Vorbereitung, wenn sie Kohlensäure enthalten. In diesem Falle empfiehlt es sich, diese durch Brennen der Erze in einem Schachtofen auszutreiben, wobei als Brennmaterial ein Theil der in den Condensatoren vom Zink befreiten Gase des Schachtofens dient. Die sonst zum Zwecke der Röstung erforderliche Zerkleinerung der Erze zu Mehl findet nicht statt, weil stückenförmige Erze sich besser für den Schachtofen eignen. Die Zersetzung des Zinksulfids erfordert hohe Temperaturen, weshalb auch die Schlacke nicht zu leicht schmelzbar sein darf. Dieselbe soll wie die

Eisenhochofenschlacke im Wesentlichen ein Calciumaluminiumsilicat sein. Auf ihre Silicirungsstufe kommt es weniger an als darauf, dass sie hinreichend dünnflüssig wird, ohne zugleich allzu hohen Schmelzpunkt zu haben. Ausser dem Erz, den eisenhaltigen Zuschlägen und der Kohle sind andere Zuschläge nur dann erforderlich, wenn die vorhandenen Erden ihrer Menge und Beschaffenheit nach nicht zur Bildung einer geeigneten Schlacke ausreichen. Enthalten die Zuschläge Kohlensäure, wie z. B. Kalkstein, Dolomit u. s. w., so müssen sie von letzterer in erwähnter Weise durch Brennen befreit werden. Die Schlacke wird, falls ihre Menge gering ist, von Zeit zu Zeit durch Abstreichen entfernt; in der Regel aber wird soviel Schlacke erfolgen, dass man sie, ähnlich wie beim Eisenhochofen, continuirlich abfliessen lassen kann. Das zur Zersetzung des Zinksulfids bestimmte Eisen muss etwas reichlicher bemessen werden, als zur Bildung von FeS erforderlich ist. Sind ausser dem ZnS in den Erzen noch andere Schwefelmetalle enthalten, so muss der Zuschlag an Eisen noch vergrössert werden. Besonders ist das der Fall, wenn die fremden Schwefelmetalle, wie Bleiglanz oder Wismuthglanz, unter Ausscheidung der betreffenden Metalle ebenfalls durch Eisen zersetzt werden. Kommen Gold, Silber oder Kupfer in den Erzen vor, so gehen diese Metalle in den Stein und können aus demselben in bekannter Weise gewonnen werden; oder man gibt bleihaltige Zuschläge, um den grössten Theil der edlen Metalle in dem erfolgenden Werkblei anzusammeln. Kobalt und Nickel gehen, wenn sie an Schwefel gebunden in den Erzen vorkommen, ebenfalls in den Stein und werden in üblicher Weise daraus gewonnen. Sind diese Metalle aber, wie es meist der Fall ist, an Arsen gebunden, so bilden sie mit demselben eine Speise. Enthalten die Erze ausser Kobalt und Nickel auch Kupfer, so sorgt man, um das Kupfer von jenem zu trennen, durch Zuschlag von Arsenkies oder Arseneisen für die Bildung einer Speise, welche alles Kobalt und Nickel aufnimmt, während das gesammte Kupfer in den daneben erfolgenden Stein geht. Stein, Speise und Metall (Blei, Wismuth) werden zusammen aus dem Ofen abgestochen und sondern sich vor dem Erstarren nach dem specifischen Gewichte, so dass sie leicht von einander getrennt werden können. — Im Allgemeinen wird der Ofen bei senkrechter Achse einen kreisrunden Querschnitt erhalten. Er wird im Gestell mit mehreren Formen versehen sein, durch welche ihm Luft oder besser stark erhitzter Gebläsewind zugeführt wird. Das Gestell wird nach oben hin zu einer Rast sich erweitern. Die Höhe des Ofens wird erheblich grösser sein müssen, wenn das Eisen im Ofen selbst reducirt werden soll, als wenn es metallisch zugeschlagen wird, weil im ersteren Falle die Reduction der Eisenoxyde im Schacht stattfinden muss. Wird das Eisen metallisch zugesetzt, so verläuft der Process sehr einfach. Man hat in diesem Falle nur für hohe Temperatur im Gestell und dafür zu sorgen, dass die vor den Formen erzeugte Kohlensäure während ihres Aufsteigens möglichst rasch und vollständig zu Kohlenoxyd reducirt wird, weil sie anderenfalls das dampfförmige Zink zu Oxyd verbrennen würde. Die Reduction der

Kohlensäure findet, ganz wie im unteren Theile des Eisenhochofens oder wie im Gasgenerator, durch glühende Kohlen nach der Formel $CO_2 + C = 2CO$ statt. Um die Kohlen auf genügende Höhe in starke Glut zu versetzen, ist reichlich Luft einzuführen, damit die vor den Formen entstehenden heissen Verbrennungsproducte rasch durch neue verdrängt werden und auf ihrem raschen Wege nach oben den von ihnen durchzogenen Kohleschichten ihre Wärme bis hoch hinauf mittheilen. Die Gase, welche nach beendeter Reduction der Kohlensäure aus Zinkdämpfen, Kohlenoxyd und Stickstoff bestehen, müssen in die neben dem Ofen stehenden Condensatoren mit einer Temperatur von mindestens 800° eintreten. Um das zu erreichen, dürfen sie nicht zu lange mit der ihnen Wärme entziehenden Beschickung in Berührung bleiben. Es empfiehlt sich deshalb, die Gase nicht zu weit oben zu entziehen, wodurch auch verhindert wird, dass Gasverluste in Folge von Undichtigkeiten des Gichtverschlusses oder während der Begichtung vorkommen. Sollte in Folge dessen die Beschickung zu kühl in die Schmelzzone gelangen, weil die Massen oberhalb der Gasabzugskanäle nicht mehr von den von unten kommenden heissen Gasen durchzogen werden, so wird dem Ofen ausser den im Gestell vorhandenen Formen solche auch im Oberschachte — nicht allzu nahe der Gicht — gegeben, durch welche ebenfalls Luft oder besser stark erhitzter Wind zugeführt wird, um auch hier durch Verbrennung von Kohle Wärme zu erzeugen. Von den oberen Formen durchziehen die Verbrennungsproducte die Beschickung in umgekehrter Richtung, also von oben nach unten, bis sie mit den vom Gestell aufsteigenden Gasen zusammentreffen, um mit diesen vereint durch in der Ofenwand angebrachte Oeffnungen den Ofen zu verlassen und den Condensatoren zugeführt zu werden. Da auch vor den Formen des Oberschachtes Kohlensäure entsteht, welche aus mehrfach erwähnten Gründen mit den Zinkdämpfen nicht zusammentreffen darf, so müssen die von oben kommenden Gase auf ihrem Wege nach unten gleichfalls eine zur Reduction der Kohlensäure ausreichende Schicht glühender Kohlen passiren. Man erhält dieselbe dadurch, dass man einerseits die oben eingeführte Luft- oder Windmenge nicht zu gering bemisst und andererseits die oberen Formen nicht zu nahe den Ausströmungsöffnungen für die zinkhaltigen Gase anbringt, damit der Weg der kohlensäurehaltigen Gase durch die glühenden Kohlen nicht zu kurz wird. (Vgl. Z. angew. 1895, 358.)

Zur Zinkgewinnung aus Zinkbleisulfiden will die Broken-Hill-Gesellschaft (Eng. Min. 60, 146) bei Sidney eine Fabrik bauen, in denen ihre Erze mit 26 Proc. Zink und 25 Proc. silberhaltigem Blei geröstet, ausgelaugt und elektrolytisch verarbeitet werden sollen.

Zinkgewinnung durch Elektrolyse siehe S. 308 bis 318.

Zur Bestimmung des Zinks in Zinkerzen löst P. W. Shimer (J. Amer. 17, 310) 0,8 g Probe in Salzsäure und verdampft zur Trockne;

nach Abscheidung der übrigen Metalle wird Zink als Pyrophosphat gewogen (vgl. Z. angew. 1895, 276).

Technische Zinkbestimmung. Nach H. Nissenson und B. Neumann (Chemzg. 1895, 1624) wird 1 g Blende (bei mehr als 25 Proc. 0,5 g) in einer Kochflasche mit 12 cc conc. Salzsäure erhitzt, bis der Schwefelwasserstoffgeruch verschwunden ist. Diese Lösung oxydirt man mit 3 cc Salpetersäure und gibt nach kurzer Zeit 7 cc Schwefelsäure (1 : 2) hinzu, wonach bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen abgedampft wird. Nach dem Erkalten nimmt man mit Wasser auf und filtrirt ab. Ist die Blende kupferhaltig, so versetzt man die Flüssigkeit vor der Filtration mit 5 bis 7 cc einer Natriumhyposulfitlösung (1 : 10), kocht bis zum Verschwinden der schwefligen Säure und filtrirt. Der Filterrückstand enthält die Kieselsäure, Blei, Kupfer. Das Filtrat wird mit Bromwasser oxydirt und Eisen, Mangan, Thonerde mit 25 cc Ammoniak von 0,925 spec. Gew. gefällt. Nach einmaligem Aufkochen wird die Zinklösung in ein Batterieglas filtrirt, der Niederschlag in Salzsäure (bei hohem Mangangehalt in Königswasser) gelöst, nochmals mit Ammoniak gefällt und das Filtrat mit dem ersten im Batterieglase vereinigt. Das Volum der Flüssigkeit wird auf 0,5 *l* gebracht und zum Abdunsten der Hauptmenge des überschüssigen Ammoniaks 12 bis 18 Stunden bei Seite gestellt. Galmei, Zinkaschen u. dgl. werden ebenso behandelt. Die Titration geschieht mit Schwefelnatrium.

Quecksilber und andere Metalle.

Quecksilbervorkommen und -gewinnung in Toscana beschreibt R. Rosenlecher (Bergh. Zg. 1895, *120). In Siele dienen zur Verhüttung folgende Oefen: Vier Retortenöfen, je ein Paar aneinander gebaut, mit je zwei gusseisernen Retorten, für Holzfeuerung eingerichtet, für reiche und sehr reiche Erze und die Concentrationsproducte aus dem Schlämmprocesse und zur Verarbeitung des Stupps; ein kleiner Schachtofen mit eisernen Czermakcondensatoren für reiche Stückerze; ein grosser Schachtofen mit eisernen Czermakcondensatoren und gemauerten Condensationskammern für arme Stufferze; ein doppelter Schüttofen, System Czermak, mit ebenfalls eisernem Czermakcondensator für arme Griese (vgl. J. 1894, 320).

Quecksilbergruben des Amiatagebietes in Toscana beschreibt V. Novarese (Z. Geol. 1895, 61); dieselben lieferten:

1890	449 t Quecksilber
1891	330 t
1892	325 t
1893	273 t

Zinnerzlagerstätten von Durango in Mexiko beschreibt W. R. Ingalls (Bergh. Zg. 1895, 314); der Zinnstein kommt in Notrillos (Durango) in Nestern in Rhyolittuff und in Cacária in unregelmässigen

Adern im Quarzporphyr vor. Zinn aus Erz von Petrillo enthielt nach Moore:

Zinn	62,610	90,605
Antimon . . .	7,314	9,285
Arsen	Spr.	Spr.
Blei	0,033	0,056
Wismuth . . .	0,026	0,028
Eisen	0,017	0,027

Wiedergewinnung des Zinns aus Weissblechabfällen geschieht nach Th. G. Hunter (D. R. P. Nr. 78 344) durch Behandlung derselben mit Kupfersulfatlösung, wobei unter Ausfällung von Kupfer Zinnsulfat in Lösung geht, aus welcher nach Freilegung des Eisens der Weissbleche Zinn unter Bildung von Eisenvitriol in metallischer Form ausgeschieden wird.

Zur Herstellung von Metallpulver wird nach J. Sachs (D. R. P. Nr. 79 897) feines Metallpulver, z. B. Zinkstaub, mit einer Lösung behandelt, welche ein elektro-negativeres Metall, z. B. Kupfer, Silber, Gold o. dgl. enthält. Hierbei tritt theilweise Umsetzung der Metalle ein, indem ein Theil des in Lösung befindlichen Metalls in Folge elektro-chemischer Wechselwirkung auf das Zinkpulver, von dem eine äquivalente Menge gelöst wird, niedergeschlagen wird.

Zur Darstellung der Alkalimetalle will J. Pfleger (D. R. P. Nr. 81 438) den Ofen zum Destilliren der Alkalimetalle aus reiner Magnesia aufbauen, welche zu Ziegeln geformt und dann gebrannt wird. Die so gebrannte Magnesia ist im Stande, einem noch grösseren Hitzegrade zu widerstehen, als für die Destillation erforderlich ist, und da sie gegen die Dämpfe der Alkalimetalle unempfindlich ist. In der That soll bei Anwendung eines solchen aus Magnesia aufgebauten Ofens die Destillation der Alkalien und die Gewinnung ihrer Metalle auf das Glatteste und ohne jede schädliche Inanspruchnahme der Ofenconstruction verlaufen.

Metalllegirungen und schützende Ueberzüge auf Metalle.

Chemische Natur der Metalllegirungen bespricht eingehend F. Förster (Naturw. Rundsch. 9, Sonderabdr.). Er zeigt, dass recht nahe Beziehungen zwischen Krystallwasser enthaltenden Verbindungen und Doppelsalzen einerseits und den Metallverbindungen der Metalllegirungen andererseits bestehen.

Verzinnen kupferner Cylinder für Appreturzwecke. Um nach F. E. Schönherr (D. R. P. Nr. 79 448) die kupfernen Cylinder besonders haltbar zu verzinnen, werden dieselben zunächst stark verzinnt, dann gut geprischt, nochmals gereinigt, von innen ausgeglüht und hierauf wiederholt auf dem Ambos geprischt.

Verzinken. Nach F. W. Koffler (D. R. P. Nr. 81 405) werden die mit einem Zinküberzuge versehenen Gegenstände in einem beheizbaren,

mit scharfrandigen Körnern (Glas, Sand, Stahl oder Eisen) angefüllten Behälter in Gegenwart von Luft hin- und herbewegt. Hierdurch wird das überflüssige Zink abgescheuert und durch die Luft sofort zu Zinkasche oxydirt.

Einrichtung zum Hindurchführen von Röhren, Stäben u. dgl. durch Metallböden nach F. A. Neumann (D. R. P. Nr. 79417). — Vorrichtung zum Waschen verzinkter Bleche nach Davies Brothers (D. R. P. Nr. 81 709).

Zum Verzinken von Eisenwaaren auf galvanischem Wege empfiehlt C. Richter (vgl. S. 275) eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Zink. Diese Lösung kann in einer für den vorliegenden Zweck hinreichenden Reinheit erhalten werden, wenn man mässig starke Schwefelsäure mit einem Ueberschusse von Zinkblechabfällen sättigt, die letzten Spuren freier Säure allenfalls mit Zinkweiss abstumpft und dann nach dem Abklären mit reinem Wasser auf 1,2 spec. G. verdünnt. Bei Versuchen trat eine Schwamm- oder Flockenbildung nur bei zu niedrigen Stromdichten auf, während bei Stromdichten zwischen 200 und 700 Ampère auf 1 qm stets Zink von fast silberweisser Farbe niedergeschlagen wurde, vorausgesetzt, dass die Lösung nicht mit fremden Salzen elektronegativerer Metalle verunreinigt war, oder durch schlechtes Abwaschen der aus den sauren Beizen kommenden Gegenstände die vollständige Neutralität verlor. Es wurden unter Anwendung der genannten Lauge und bei einer mittleren Stromdichte schmiedeeiserne Rohre von 3 bis 25 cm Durchmesser und der gewöhnlichen Baulänge von 6 m innen und aussen verzinkt, ferner Rohrspiralen, welche bis 300 m Rohrlänge enthielten und oft über 2 m Durchmesser hatten, ohne dass dabei ein schlechtes Resultat erfolgt wäre. Für eine Zinkschicht von etwa 0,05 mm Dicke braucht man nur eine Zeit von 10 Minuten. Der Niederschlag hatte stets die fast silberweisse Farbe, war ductil und regulinisch und haftete überall sehr gut am Eisen, wenn dasselbe mit gehöriger Sorgfalt den betr. Reinigungsarbeiten unterworfen worden war. Eine Gasentwickelung fand an der Kathode unter normalen Verhältnissen nicht statt. Hatte sich aber die richtige Stromvertheilung auf der Kathode durch irgend einen Umstand verschoben, so zeigte sich an manchen Stellen der Zinkniederschlag von den Eindrücken, welche die kleinen Gasbläschen zurückgelassen hatten, wie von feinen Nadelstichen durchbohrt. Es sind hauptsächlich zwei Umstände, auf welche bei der galvanischen Verzinkung grosses Gewicht zu legen ist: nämlich die Operationen, welche mit den Gegenständen vor der Verzinkung vorzunehmen sind und welche eine möglichst vollständige Reinigung der Oberfläche derselben bezwecken (dies ist, wenn die Verzinkung gut ausfallen soll, eigentlich der schwierigere Theil des Verfahrens) und ferner die Erzielung einer gleichen Stromdichte auf allen einzelnen Flächenelementen der Kathode.

Zum Emailliren von Stahl- und Flusseisen-Blechwaaren in nur einem Auftrage wird nach H. Claus (D. R. P. Nr. 82 286) das überwiegend alkalisch zusammengesetzte Email (z. B.

130 Feldspath, 125 Borax, 70 Quarz, 25 Soda, 17 Salpeter, 10 Flussspath, 4 Antimon und 0,5 Kobalt) auf die Gegenstände gleichmässig aufgetragen, sodann werden Metallsalze, z. B. Eisen-, Kupfer- oder Nickelsulfat, auf den noch feuchten Ueberzug aufgepudert. Diese erzeugen sowohl an der Oberfläche des Emails, als auch auf der Metallunterlage Fleckungen und Oxydationen, die nach dem Brennen der Email ein eigenartiges Aussehen ertheilen.

Herstellung theilweise emaillirter, theilweise galvanoplattirter Metallgeschirre. Nach A. Abert (D. R. P. Nr. 78 132) erhalten Metallgeschirre nach dem Auftragen des Emails an denjenigen Stellen, welche galvanoplattirt werden sollen, einen aus einem Bleiemail (aus Mennige, Borax und Soda zusammengesetzt) bestehenden Ueberzug, welcher das Metall vor dem Oxydiren schützt und nach dem Einbrennen des Emails als spröde gewordener Belag leicht entfernt werden kann, worauf die freigelegten Metallflächen in bekannter Weise galvanisch überzogen werden.

Zum einseitigen oder theilweisen Emailliren von Metallgegenständen erhalten nach W. Hagemann (D. R. P. Nr. 81 877) die nicht zu emaillirenden Theile der Gegenstände vor oder nach der Aufbringung der Emaille eine feuerbeständige plastische Schutzmasse, z. B. Schlämmkreide, Graphit, mit Thon versetzten Quarz, Quarzsand oder Kieselguhr. Dieser Auftrag, welcher das Metall beim Reinigen in einer Säure, sowie während des Brennens schützt, wird nach beendetem Brennen wieder entfernt.

Zum Emailliren eiserner Gegenstände durch nur einmaliges Einbrennen mittels Titangläsern bez. Email wird nach G. Leuchs (D. R. P. Nr. 78 899) die Kieselsäure des Emails zum Theil durch Titansäure ersetzt, welche die Anwendung eines Grundemails überflüssig macht.

Um emaillirten Metallschreibtafeln die zum Schreiben erforderliche Rauhheit, sowie eine tiefschwarze Farbe zu geben, wird nach H. Reinhold (D. R. P. Nr. 77 696) eine Emailmischung aus 50 Th. Porzellanerde, 25 Th. Feldspath, 20 Th. Quarz, geeigneten Färbemitteln (Kobalt-, Kupfer-, Mangan- oder Eisenoxyd) und 20 Th. Zinkoxyd verwendet.

Zum Schwarzfärben von Stahlnadeln kommen nach H. Nobis (D. R. P. Nr. 81 561) die entfetteten und von Oxyd befreiten Gegenstände zunächst in ein Bronzebad, bestehend aus Kupfervitriol, Zinnchlorür und Salzsäure, werden dann in Wasser abgespült und darauf einem Schwefelbade, bestehend aus unterschwefligsaurem Natron und Salzsäure, ausgesetzt.

Zur Herstellung eines dunklen Ueberzugs auf Metallen werden nach Ch. La Pierre (D. R. P. Nr. 77 905) die zu decorirenden Metalle nach Abbeizen in Natronlauge, Salz- oder Salpetersäure, sowie nach Eintauchen in eine das Metall angreifende Säure und Trocknen in eine Tanninlösung oder in Gerb- oder Gallussäurelösung

eingetaucht und dann getrocknet, worauf der eine gelbliche bis bräunliche Farbe zeigende Ueberzug durch Erhitzen eine dunkelbraune bis schwarze Färbung erhält.

Zur Erzeugung eines dunklen Ueberzugs auf Metallen ist nach Ch. La Pierre (D. R. P. Nr. 79 804) die nach dem Patente 77 905 gebrauchte Gerbsäure- oder Gallussäurelösung durch eine durch Einkochen verdickte Mischung einer das Metall angreifenden Säure mit einer Gerb- oder Gallussäurelösung ersetzt.

Emaillirofen ohne Muffel der Actiengesellschaft für Glasindustrie vorm. Siemens (D. R. P. Nr. 80 107).

Rostschutzanstrich von W. M. Walters und F. R. Stone (D. R. P. Nr. 80 508) besteht aus einer Lösung von Gerbsäure und Gummi. Es soll sich praktisch bewährt haben, dass es sich zur Unschädlichmachung von Rost auf Eisen oder Stahl durch die Gerbsäure und zur Verhinderung von Oxydation empfiehlt, wenigstens 250 g Säure auf 4 *l* Flüssigkeit zu nehmen, während es nicht vortheilhaft ist, mehr als 1500 g Salzsäure auf 4 *l* zu verwenden. Am besten entspricht eine Menge von 500 g. Um den Ueberzug gut haftend und dauerhaft zu machen, empfiehlt es sich, ungefähr halb so viel Gummi als Säure zu verwenden. Statt Wasser kann Glycerin oder eine Mischung von Glycerin und Wasser verwendet werden. Die Anstreichflüssigkeit soll in gewöhnlicher Weise mittels Pinsels, Bürste oder dergl. auf Eisen oder Stahl aufgetragen werden und einen dauerhaften und wirksamen, der Hauptsache nach in Wasser unlöslichen Ueberzug darauf bilden, welcher zugleich eine gute Grundlage für aufzutragende Farbe und Lack bildet.

Um Eisen und Stahl gegen Rost zu schützen, werden die betreffenden Gegenstände nach Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 82 886) mit der Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure oder der Ferricyanwasserstoffsäure in Verbindung mit einer starken Säure bestrichen. Hierdurch wird durch Auflösen geringer Mengen von Eisen auf den Gegenständen eine Schicht von unlöslichen Doppelsalzen gebildet, die einen sehr guten Rostschutz abgeben.

Schutzüberzug auf Eisen. Nach P. H. Bertrand (D. R. P. Nr. 80 491) werden die Gegenstände mit einem beim Erwärmen Sauerstoff abgebenden Metalloxyd, z. B. Manganoxyd, bedeckt und auf 800° erwärmt. Hierbei findet eine Umwandlung des Manganoxydes in Manganoxyduloxyd statt, während sich gleichzeitig auf dem Eisen eine Schicht von magnetischem Oxyde (Fe_3O_4) bildet.

Eisenanstriche. L. Spennrath (Verh. Gewerbfl. 1895, 245) bestreitet die Seifenbildung bei Oelfarbenanstrichen aus folgenden Gründen: 1. Streicht man gekochtes Leinöl ohne jeden Farbkörper auf, so trocknet und erhärtet der Anstrich gerade so, wie eine wirkliche Oelfarbe. Der Trocknungsprocess geht nur langsamer von statten, und zwar aus denselben Gründen, aus welchen ein Kalkmörtel langsamer ab-

bindet, wenn man den Sand fortlässt. Hier wird der Zutritt der Kohlensäure, dort derjenige des Sauerstoffes zu den tieferen Partien verlangsamt. — 2. Bei einer Seifenbildung müsste die Verbindung des Metalloxydes mit dem Oel, bez. mit der Fettsäure des Oeles nach festen stöchiometrischen Verhältnissen vor sich gehen. Bei Oelfarbenanstrichen wird hierauf niemals Rücksicht genommen. Der Anstreicher stellt mit einem und demselben Farbkörper fette und magere Anstriche her. Im ersteren Falle mischt er den Farbkörper nur mit Oel, im letzteren versetzt er das Oel bis zu 50 Proc. mit Terpentin oder auch mit leichtflüchtigen Petroleumdestillaten. Das Verhalten des Anstrichs bei und nach dem Trocknen ist aber in jedem Falle dasselbe. — 3. Behandelt man irgend eine Seife mit einer verdünnten Säure, welche das in ihr enthaltene Metalloxyd zu lösen vermag, so wird sie zersetzt und die Fettsäure ausgeschieden. Letztere schwimmt alsdann auf der Flüssigkeit. Einen trocken gewordenen Oelfarbenanstrich kann man niemals in dieser Weise mit einer verdünnten Säure zersetzen. — 4. Eine schwach alkalische Flüssigkeit, beispielsweise eine 1proc. Sodalösung, löst nach längerer Einwirkung jeden trockenen Oelfarbenanstrich auf. Man erhält alsdann den angewandten Farbkörper unverändert zurück. Eine wirkliche Seife kann man mit Sodalösung nicht zersetzen. — 5. Bei einem Bleiweissanstrich müsste bei eintretender Verseifung die Kohlensäure des Bleiweiss entweichen. Lässt man aber einen frisch aufgetragenen Bleiweissanstrich im abgeschlossenen Raume über Barytwasser trocknen, so ist keine Spur von Kohlensäure nachzuweisen. Wird der vollkommen hart gewordene Anstrich abgelöst, fein gepulvert und mit Säure übergossen, so braust er in Folge des Entweichens der Kohlensäure auf. Die Oelrückstände schwimmen als feste Fragmente, nicht als flüssige Fettsäure auf der Flüssigkeit. — 6. Bei Anwendung gefärbter Metalloxyde als Farbkörper müsste bei eintretender Verseifung der Anstrich während des Trocknens eine Farbenveränderung erfahren. Bleiglätte ist gelbroth, Mennige tiefroth gefärbt; Bleiseife sieht weiss bis gelblich aus. Ein Glätte- oder Mennigeanstrich sieht nach dem Trocknen genau wie beim Anstreichen bez. wie der angewandte Farbkörper aus. — Versuche über die Haltbarkeit der Anstriche ergeben Folgendes: 1. Jeder Oelanstrich wird von verdünnter Salzsäure und Salpetersäure, von gasförmiger Salzsäure, Salpetersäure, schwefliger Säure, Essigsäure zerstört. Gasförmige Säuren wirken rascher als die Säuren in verdünnter wässeriger Lösung. Verdünnte Schwefelsäure greift einen Oelanstrich nicht an. — 2. Alkalische Flüssigkeiten und Gase, Ammoniak, Schwefelammonium, Sodalösung zerstören jeden Oelanstrich rasch. Aetzende Alkalien brauchten nicht versucht zu werden, weil von diesen bekannt ist, dass sie einen Oelanstrich in einigen Augenblicken zerstören. Die Anstreicher benutzen bekanntlich diese Wirkung, um alte Oelanstriche abzubeizen. — 3. Reines Wasser wirkt viel stärker zerstörend als die sonst als Rosterzeuger gefürchteten Lösungen von Kochsalz, Salmiak und Chlormagnesium, auch als natürliches Seewasser.

Der Salzgehalt erniedrigt die Einwirkung des Wassers auf die Oelfarbe. Die zerstörenden Wirkungen auf Oelfarben, welche beim Seewasser beobachtet werden, müssen der mechanischen Einwirkung des bewegten Wassers auf die Farbdecke zugeschrieben werden. — 4. Heisses Wasser wirkt viel schneller zerstörend als Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, zerstört sogar einen Oelanstrich in kurzer Zeit. — 5. Die durch Wasser ausziehbaren Bestandtheile der Steinkohlenasche wirken in Folge ihrer alkalischen Beschaffenheit zerstörend auf Oelanstriche. Die aus den Schornsteinen mitgerissene feine Asche, welche sich auf gestrichenen Eisenflächen ansetzt, ist deshalb ein gefährliches Zerstörungsmittel. — Spennrath schliesst seine Abhandlung mit folgenden Betrachtungen: Den Farbkörper einer Oelfarbe kann man immer so wählen, dass durch ihn eine Zerstörung des Anstrichs ausgeschlossen ist. Gegen die schädlichen Einflüsse, welche das Bindemittel angreifen, gibt es kein Heilmittel. Kennt man die Einflüsse, denen der Anstrich ausgesetzt sein wird, so lässt sich im Voraus beurtheilen, ob der Anstrich haltbar sein wird. Die gewünschten Anhaltspunkte sind somit vorhanden. Einen unsicheren Factor bildet dabei allerdings die Wärme. Ein ausnahmsweise heisser Sommer ist für im Freien stehende Eisenanstriche in hohem Grade gefährlich. Eine besonders sorgfältige Revision der gestrichenen Eisenconstructionen ist deshalb immer nach einem solchen Sommer vorzunehmen. — Auch die Herstellung eines Eisenanstriches ist zu überwachen. Grundiren mit Oel ist zu verbieten. Die unteren Schichten des Anstriches sollen hart sein, ehe die oberste Schicht aufgetragen wird. Letztere soll fett, d. h. ölreich sein, weil sie dann länger elastisch bleibt, auch einen Farbkörper von geringem spec. Gewicht haben. — Der Farbkörper einer Oelfarbe ist auf die Haltbarkeit des Bindemittels ohne Einfluss. Es ist deshalb nicht möglich, durch Wahl eines besonderen Farbkörpers einen dauerhafteren Anstrich als mit irgend einem anderen chemisch widerstandsfähigen Pulver zu erzielen. Die in der Praxis vorkommenden Bezeichnungen wie Dauerfarbe, Versteinerungsölfarbe, Platinfarbe, Diamantfarbe, Schuppenpanzerfarbe, Panzerschuppenfarbe u. s. w. sind deshalb unberechtigte Reclamemittel. Gusseiserne Gas- und Wasserleitungsröhren, welche tief in die Erde gelegt werden, brauchen keine Schutzdecke. Dieselben umkleiden sich mit einer Schicht von kieselsaurem und kohlensaurem Eisen, welche besser und länger schützt als irgend ein Anstrich. Im Uebrigen kann man in die Erde gelegtes Eisen nur durch Einbetten in Asphalt dauernd vor dem Anrosten schützen.

Verbundbleche aus Kupfer und Blei hat Rudelloff (Mitth. Vers. 1895, 75) untersucht. Geprüft wurden einseitig homogen verbleite Kupferplatten, hergestellt von Velthuysen & Cp. nach Pat. 69 875, ferner Verbundblech aus Kupfer mit zweiseitigem Bleibelag und Verbundblech aus 2 durch Bleizwischenlage verbundenen Kupfer-

blechen. Bei der Hin- und Herbiegeprobe von einseitig verbleitem Blech zeigte sich die vorherige Erwärmung auf 250° ohne nennenswerthen Einfluss. Beim Abbiegen der Bruchenden des Kupferbleches vom Bleibelage riss dieser in sich auf, liess aber vom Kupferblech nicht los. Bei zu einem geschlossenen Ringe gebogenen Probestreifen konnte auch selbst nach wiederholtem Wärmewechsel kein Loslösen der Bleischicht beobachtet werden, gleichgültig ob dieselbe auf der äusseren oder inneren Seite des Ringes lag. Die Formänderung bei gebogenen Streifen beim Erhitzen war am grössten bei innen verbleitem Blech, am geringsten bei reinem Kupferblech, welches sich etwas mehr krümmt, während verbleite Bleche durch das Erhitzen abgeflacht werden, wenn der Bleibelag innen und wenn er aussen ist. Die Erweiterung des Bogens nimmt bei innen verbleitem Blech durch das Erkalten wieder ab, bei aussen verbleitem dagegen noch zu. Es empfiehlt sich also wohl, das verschiedenartige Verhalten des Verbundbleches je nach der Richtung seiner Biegung bei der praktischen Verwendung zu berücksichtigen. Würde man aus den Blechen Gefässe fertigen, welche an einer Stelle vasenartig ausgebaucht und dahinter wieder eingezogen sind, bei denen also eine Biegung mit dem Bleibelag auf der Innenseite unmittelbar an eine Biegung im umgekehrten Sinne sich anschliesst, so würde hiermit beim Erhitzen des Gefässes ein ständiges Hinundherbiegen verbunden sein, welches zum Bruch führen kann, jedenfalls aber eine gute Dichtung sehr erschwert. Bei den Zugversuchen zeigte sich, dass die Festigkeit der Verbundbleche durch Erwärmung auf 250° in stärkerem Grade beeinträchtigt wird, als die Festigkeit der Kupferbleche ohne Bleibelag und unter den Verbundblechen wieder am meisten die der Doppelkupferbleche mit Bleizwischenlage und am wenigsten die der Verbundbleche mit zweiseitigem Bleibelag.

Aenderung der Volumendichte der Legirungen bespricht B. Kosmann (Bergh. Zg. 1895, 51).

Einfluss der Wärme auf die Festigkeitseigenschaft von Metallen und Metalllegirungen untersuchte M. Rudelloff (Stahleisen 1895, 623).

Untersuchung von Zinkkupferlegirungen. H. N. Warren (Chem. N. 71, 92) fällt aus der schwefelsauren Lösung das Kupfer mit Magnesiumband.

Untersuchung von zink- und zinnhaltigen Silber- und Goldlegirungen beschreibt R. Oehmichen (Z. angew. 1895, 133 u. 192). Bei der üblichen directen Cupellation einer zink- und zinnhaltigen Legirung findet sofort die Bildung einer Kruste statt, die Blei in sich einschliesst, welches für sich abtreibt und dadurch zu Verlusten führt; oder um die Krustenbildung zu verhindern, muss man die Bleimenge bis zum 30fachen steigern und sehr heiss treiben, wodurch eine genaue Gehaltsbestimmung ebenfalls ausgeschlossen ist. Die Ergebnisse zahlreicher Proben zeigen, dass bei zunehmendem Zink- und weichendem Feingehalte die Cupellation immer niedrigere Gehalte bringt; bei etwa

15 Proc. Zink und weniger und 30 Proc. Silber und mehr bleiben die Resultate sich gleich oder verschieben sich zu Gunsten des directen Abtreibens. Weiter ergaben die Untersuchungen, dass eine 20fache Bleimenge mit dem 4. Theil Boraxglas der Metalleinwage und ein 3 Minuten langes Ansieden vollständig genügt, um Zink und Zinn zu verschlacken. Die ausgegossenen Bleireguli können dann mit guter Glättebildung vorzüglich abgetrieben werden.

Neue Bücher.

L. Beck: Geschichte des Eisens in technischer und kulturgeschichtlicher Beziehung. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.)

Die vorliegende 7. Lieferung behandelt besonders den Harz und Westfalen im 17. Jahrhundert. Das fleissige Werk sei nochmals bestens empfohlen.

B. Borgreve: Waldschäden im oberschlesischen Industriebezirk nach ihrer Entstehung durch Hüttenrauch, Insectenfrass u. dgl. (Frankfurt a. M., Sauerländer's Verlag.) Pr. 16 Mk.

Verf. nennt seine Schrift „eine Rechtfertigung der Industrie gegen folgenschwere falsche Anschuldigungen". Das mit 25 schönen Licht- und Farbendrucktafeln gezierte Buch ist eine sehr scharfe Streitschrift gegen übereifrige Waldvertheidiger und daher für Begutachter derartiger Fragen sehr beachtenswerth. Leider ist der chemische Theil zu kurz gekommen, dementsprechend heisst es z. B. S. 151: „Verf., der gern und mehrfach zugegeben hat, dass er z. B. von der Chemie nichts oder so gut wie nichts versteht..." — das ist recht schade! (Vgl. Z. angew. 1895, 585.)

M. Füller, C. Meissner und O. Saeger: Hygiene der Berg-, Tunnel- und Hüttenarbeiter. (Jena, G. Fischer.) Pr. 9 Mk.

C. Richter: Die galvanische Verzinkung des Eisens. (Leipzig, Quandt & Händel.) Pr. 1,5 Mk.

Tetmajer: Das Verhalten von Thomas-Stahlschienen im Betriebe. (Zürich, E. Speidel.) Pr. 2,5 Mk.

Metallgesellschaft Frankfurt a. M.: Statistische Zusammenstellungen über Blei, Kupfer, Zink, Zinn und Silber in den Jahren 1889 bis 1894.

Sehr ausführliche und beachtenswerthe Zusammenstellungen.

Statistik.

Hüttenproduction Deutschlands (einschliessl. Luxemburg).

Arten der Erzeugnisse	Menge der Gewinnung in t		Werth der Gewinnung in 1000 Mark		Durchschnittswerth für 1 t	
	1894	1893	1894	1893	1894 Mark	1893 Mark
Roheisen	5 310 885	4 914 717	228 379 861	212 818 517	43,00	43,30
Zink (Blockzink)	143 577	142 956	41 813 090	47 286 357	291,22	330,78
Blei: a) Blockblei	100 753	94 659	19 049 804	18 437 411	189.07	194,78
b) Kaufglätte	3 646	3 551	768 171	772 723	210,68	217,63
Kupfer: a) Blockkupfer	25 722	24 011	21 870 215	23 442 066	850,25	976,30
b) Schwarzkupfer u. Kupferstein zum Verkauf	676	842	107 712	262 939	159,36	312,26
	k	k			für 1 k	
Silber (Reinmetall)	444 213	449 333	38 615 076	47 064 740	86,93	104,74
Gold (Reinmetall)	4 133	3 074	11 522 690	8 552 817	2787,66	2782,73
Kadmium (Kaufwaare)	6 520	5 285	27 542	21 844	4,22	4,13
	t	t			für 1 t	
Nickel und nickelhaltige Nebenproducte, Blaufarbwerk Producte, Wismuth (Metall) u. Uranpräparate	997	1 402	4 619 028	6 813 061	4630,70	4859,59
Zinn (Handelswaare)	896	951	1 087 217	1 396 541	1213,93	1467,84
Antimon und Mangan	424	407	260 975	257 943	615,46	633,77
Arsenikalien	2 389	1 794	667 191	478 351	279,23	266,69
Schwefel (rein)	2 168	2 161	200 837	205 234	92,63	94,99
Schwefelsäure: Gewöhnliche	497 318	472 623	13 801 682	13 778 570	27,75	29,15
Rauchende	6 303	5 570	567 980	488 558	90,12	87,71
Vitriol: Eisenvitriol	8 899	8 456	157 951	167 048	17,75	19,75
Kupfervitriol	4 809	4 773	1 452 136	1 413 509	301,97	296,17
Gemischter Vitriol	202	232	29 742	34 141	146,97	146,87
Zinkvitriol	4 250	4 527	227 260	240 531	53,47	53,13
Nickelvitriol und Zinnsalz	107	81	125 594	96 690	1177,30	1196,26
Farbenerden	2 834	2 993	291 200	336 033	102,77	112,27
Ferner Bergwerkerzeugnisse:						
Steinkohlen	76 772 659	73 852 330	509 176 368	498 395 022	6,63	6,75
Braunkohlen	22 103 446	21 573 823	53 150 798	55 022 077	2,40	2.55
Graphit	3 133	3 140	182 928	208 040	58,39	66,25
Asphalt	55 981	47 238	451 049	356 982	8,06	7,56
Erdöl	17 232	13 974	972 447	782 931	56,43	56,03

Bayern lieferte im J. 1894:

Steinkohlen . . .	806 389 t
Braunkohlen . . .	20 687

ferner an Hüttenproducten:

Producte	Menge in Tonnen	Werth in Mark
Eisen:		
Roheisen in Gänzen . .	75 668,553	3 462 173
Gusswaaren aus Erzen .	195,742	26 423
Gusswaaren aus Roheisen	53 341,542	9 962 680
Stabeisen	46 860,367	5 404 676
Schwarzblech	268,098	40 347
Eisendraht	279,320	29 704
Stahl	86 593,511	8 089 295
Summa	263 207,133	27 015 298
Vitriol, Potée . . .	668,359	138 104
Glaubersalz	568,346	13 000
Schwefelsäure . . .	6 979,337	238 770

Königreich Sachsen lieferte im J. 1893:

Steinkohlen . . .	4 274 064 t
Braunkohlen . . .	940 988

Wie in den früheren Jahren, war auch im J. 1893 mit der Erzeugung von Roheisen nur ein einziges Werk, die Königin Marien-Hütte zu Cainsdorf, beschäftigt. Diese erzeugte aus 32 711 t Erzen und 8068,1 t Zuschlagsmaterialien mit einem Hochofen, welcher 26 Wochen im Betriebe war,

Giesserei-Roheisen . . .	5 331,395 t	im Werthe von	309 508 Mk.
Bessemer-Roheisen . . .	—	„ „ „	—
Puddeleisen	6 880,73	„ „ „	366 768 „
Gusswaaren I. Schmelzung	137,44	„ „ „	9 621 „
Zusammen	12 349,565 t	im Werthe von	685 897 Mk.

Von den Erzeugnissen der fiscalischen Hüttenwerke bei Freiberg und der Blaufarbenwerke bei Schneeberg wurden im J. 1893 nachstehende Quantitäten verkauft:

	Menge	Geldwerth in Mk.
Feingold in Scheidegold	953,6593 k	2 659 412,04
Feinsilber in Scheidesilber	95 102,9462	9 870 221,49
Wismuth	2 100,5	33 785,50
Kupfervitriol	20 241,805 hk	616 890,33
Nickelspeise	540,20	14 300,71
Zink und Zinkstaub	1 825,935	61 458,24
Bleiproducte (Probir-, Weich-, Antimonblei, Bleiglätte, Bleirauch und Zinnblei)	54 562,655	1 165 170,64
Schrotwaaren	1 936,349	49 234,50
Bleiblech	6 429,4	141 775,29
Andere Bleifabrikate (Bleiröhren, Bleidraht u. verschiedene Bleiapparate)	4 538,6	107 321,25
Schwefelsäure in verschiedenen Sorten	144 091,95	577 474,46
Eisenvitriol und schwefelsaures Natron	6 899,495	29 285,73
Arsenikalien	10 839,195	350 593,20
Thon- und Scharmottewaaren	—	50 537,23
Blaufarbenwerksproducte	4 447,2488	2 559 514,09

Der Gesammtwerth der verkauften Producte belief sich auf 18 286 974,70 Mk.

Roheisenerzeugung betrug nach E. Schrödter (Z. Ingen. 1895, 106) in Tausenden von Tonnen:

	1861	1862	1863	1864	1865	1866	1867	1868	1869	1870	1871	1872	1873	1874	1875	1876
England	3864	4007	4582	4834	4896	4596	4837	5050	5533	6060	6697	6812	6635	6054	6432	6624
Deutschland	592	706	812	905	975	1047	1114	1264	1409	1391	1564	1988	2241	1906	2029	1846
Frankreich	888	1053	1149	1212	1290	1253	1229	1235	1381	1173	860	1218	1367	1423	1416	1453
Belgien	312	353	392	450	471	432	423	436	534	565	609	656	607	533	540	490
Oesterreich-Ungarn	315	354	357	319	292	285	320	375	405	403	425	460	535	509	463	400
Russland	286	212	265	301	299	274	323	325	333	360	359	399	384	380	427	442
Schweden	200	235	220	284	227	230	254	263	292	300	299	340	346	328	351	353
Italien	2	3	4	5	6	8	10	10	12	14	16	24	28	29	29	19
Spanien	35	35	40	51	50	40	42	43	35	54	53	56	43	40	37	40
Uebrige Länder Europas	30	30	30	30	30	30	35	35	35	35	40	40	40	40	40	40
Summe von Europa	6524	6988	7851	8391	8536	8245	8587	9036	9969	10355	10922	11993	12226	11242	11764	11707
Ver. Staaten von Nordamerika	663	714	860	1031	845	1225	1326	1454	1748	1691	1734	2589	2601	2430	2056	1899
Uebrige Länder der Erde	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Summe der Roheisenerzeugung auf der Erde	7287	7802	8811	9522	9481	9570	10013	10590	11817	12146	12756	14682	14927	13772	13920	13706

	1877	1878	1879	1880	1881	1882	1883	1884	1885	1886	1887	1888	1889	1890	1891	1892
England	6677	6366	6072	7802	8465	8582	8579	7651	7369	7124	7683	8129	8158	8033	7525	6817
Deutschland	1907	2148	2227	2729	2914	3381	3470	3600	3687	3528	4024	4337	4524	4658	4641	4937
Frankreich	1522	1508	1400	1733	1886	2033	2067	1871	1630	1516	1568	1683	1734	1962	1897	2023
Belgien	470	519	389	608	625	727	730	751	713	702	756	827	832	788	684	753
Oesterreich-Ungarn	388	434	404	464	544	612	699	734	715	720	704	790	855	965	922	940
Russland	400	416	489	446	450	470	500	510	528	533	613	668	740	927	1005	920
Schweden	350	350	343	406	435	399	423	430	464	442	457	457	421	456	491	485
Italien	16	19	12	17	28	25	25	18	16	12	12	12	13	14	12	13
Spanien	50	60	70	86	86	90	90	124	159	58	288	252	198	171	278	247
Uebrige Länder Europas	40	40	40	40	40	40	40	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Summe von Europa	11820	11860	11446	14331	15473	16359	16623	15739	15331	14685	16155	17205	17825	18024	17505	17185
Ver. Staaten von Nordamerika	2099	2338	2785	3896	4210	4697	4668	4165	4111	5776	6522	6595	7872	9353	8413	9304
Uebrige Länder der Erde	100	100	100	100	100	100	200	300	350	300	300	210	330	250	300	300
Summe der Roheisenerzeugung auf der Erde	14019	14298	14331	18327	19783	21156	21491	20204	19792	20761	22977	24010	26027	27627	26218	26789

Geographische Vertheilung der Roheisenerzeugung in Deutschland.

	Nordwestliche Gruppe: Westfalen, Rheinland ohne Saarbezirk	Ostdeutsche Gruppe: Schlesien	Mitteldeutsche Gruppe: Sachsen, Thüringen	Norddeutsche Gruppe: Provinz Sachsen, Brandenburg, Hannover	Süddeutsche Gruppe: Bayern, Württemberg, Luxemburg, Hessen-Nassau, Elsass	Südwestdeutsche Gruppe: Saarbezirk, Lothringen	Deutsches Reich
1883	1 616 194	388 074	31 018	117 504	640 927	556 871	3 350 588
1884	1 616 568	410 285	27 330	110 654	753 022	617 294	3 535 135
1885	1 661 042	418 068	21 025	110 783	807 080	689 277	3 707 275
1886	1 612 544	373 867	9 989	129 585	700 000	679 162	3 505 147
1887	1 830 476	392 751	15 194	144 514	712 736	811 693	3 907 364
1888	1 946 417	433 821	24 228	151 809	786 314	886 895	4 229 484
1889	2 001 053	480 309	21 833	148 670	828 750	906 889	4 387 504
1890	2 086 233	506 892	17 267	159 072	820 732	972 829	4 563 025
1891	2 036 403	481 605	21 595	158 022	804 970	949 425	4 452 019
1892	2 073 813	468 782	24 230	155 825	975 335	1 095 018	4 793 003
1893	2 315 915	471 828	12 326	204 897	800 159	1 147 988	4 953 148

Vertheilung der deutschen Roheisenerzeugung nach Sorten. Nach Rentzsch.

	Puddel und Spiegel	Bessemer	Thomas	Giesserei	Summe
1882	2 138 690	733 665		298 602	3 170 957
1883	2 167 576	495 920	369 685	347 607	3 380 788
1884	2 202 247	486 083	488 746	395 079	3 572 155
1885	2 163 797	472 468	668 065	447 445	3 751 775
1886	1 696 839	426 428	835 178	381 358	3 339 803
1887	1 906 329	432 090	1 076 140	492 805	3 907 364
1888	2 064 016	395 878	1 253 308	516 282	4 229 484
1889	2 047 677	405 490	1 402 444	531 893	4 387 504
1890	2 029 139	438 527	1 555 693	539 666	4 563 025
1891	1 747 130	384 196	1 704 279	616 414	4 452 019
1892	1 842 167	313 819	2 006 400	630 617	4 793 003
1893	1 564 285	351 240	2 271 293	766 330	4 953 148

Inländischer Eisenverbrauch im Jahre 1894 (in 1000 t = Kilotonnen).

	Deutschland		Gross-brit.[1]	Frank-reich	Oester-reich-Ungarn	Belgien	Schwe-den[1]	Italien	Russ-land	Schweiz	Nord-amerika[1]
	1893	1894									
Einwohnerzahl in Millionen . . .	50,5	51,0	39,0	39,0	43,5	6,5	5,0	31,0	121,0	3,0	69,0
1. Hochofenproduction	4986	5382	7488	2078	1002	811	460	22	1198	1	6768
2. Einfuhr:											
a) Roheisen aller Art, altes Brucheisen	227	212	9	214	134	253	—	276	165	73	16
b) Materialeisen und Stahl, grobe Eisen- und Stahlwaaren, einschliesslich Maschinen aus Eisen	101	103	295	84	88	78	—	119	325	157	?
Zuschlag zu letzterem behufs Reduction auf Roheisen $33^1/_3$ Proc.	34	34	98	28	29	26	—	40	108	52	?
Summe der Einfuhr	361	349	402	326	251	357	—	435	598	282	?
Summe der Production und Einfuhr	5347	5731	7890	2404	1253	1168	—	457	1796	283	?
3. Ausfuhr:											
a) Roheisen aller Art, altes Brucheisen	172	232	1147	519	12	21	—	41		6	25
b) Materialeisen und Stahl, grobe Eisen- und Stahlwaaren, einschliesslich Maschinen aus Eisen	1137	1332	—	123	41	553	—	37	etwa 10	22	?
Zuschlag $33^1/_3$ Proc.	379	444	—	41	14	184	—	12		7	?
Summe der Ausfuhr	1688	2009	—	683	67	758	—	90		35	?
Einheimischer Verbrauch (1 + 2 — 3)	3659	3722	—	1721	1186	410	—	367	1786	248	6831
Auf den Kopf k	72,5	73,0	—	41,1	27,3	63,1	—	11,9	14,8	82,7	99,0
Eigene Production (f. d. Kopf k) . .	98,7	105,5	192,0	53,3	23,1	124,8	92,0	0,7	9,9	0,3	98,1

1) Berechnung kann nur zum Theil durchgeführt werden, da Ein- und Ausfuhr theilweise nicht dem Gewicht, sondern dem Werthe nach angegeben sind.

Die Eisenpreise betrugen im Jahre 1894 für 1 Tonne ab Werk in Mark:

	Januar	April	Juli	October
Qualitäts-Puddeleisen Nr. I	43,00	46,00	46,00	46,00
„ „ Siegerländer . .	40,00	44,00	44,00	44,00
Deutsches Bessemereisen	—	—	—	—
„ Giessereiroheisen Nr. I . .	62,00	63,00	63,00	63,00
„ „ „ III . .	53,00	54,00	54,00	54,00
Spiegeleisen 10 bis 12 Proc. Mangan .	51,00	52,00	52,00	52,00
Engl. Giessereiroheisen Nr. III franco Ruhrort	55,00	55,00	55,00	55,00
Luxemburger Puddeleisen ab Luxemburg	32,80	35,20	35,20	35,20
Stabeisen . . . . . (Grundpreise)	95,00	105,00	104,00	100,00
Kesselbleche . . . . (Grundpreise)	145,00	150,00	150,00	—
Gewöhnliche Bleche . (Grundpreise)	120,00	125,00	120,00	—
Dünne Bleche . . . (Grundpreise)	114,00	118,00	112—115	—

Italien lieferte im J. 1894:

Roheisen . .	10 000 t
Mineralkohlen	271 295
Torf . . .	43 911

Belgien 1893:

	Anzahl der Werke im Betriebe	Anzahl der Oefen	Menge	Werth in Frcs.
Roheisen	17	30 Hochöfen	745 264 t	36 052 500
Stabeisen	62	431 Puddelöfen 198 Glühöfen 207 andere	485 021	61 873 100
Stahl	10	5 Martinöfen 13 Converter 40 Glühöfen	224 922	28 868 300
Zink	12	345 Oefen	95 665	39 602 100
Blei	4	16 Hochöfen 3 Flammöfen 4 Treiböfen	12 006	3 075 600
Silber			26 717 k	3 455 400

Schweden 1894:

Gold	93,6 k
Silber	2 869,5
Blei	330 363
Kupfer	349 899
Schwefel	36 000
Kupfervitriol	722 501
Eisenvitriol	361 918
Rothfarbe (Ocker) . .	1 563 731
Kobaltoxyd	1 580
Alaun	261 009

Spanien:

	1893	1894
Steinkohle	1 531 810 t	1 776 000 t
Braunkohle	34 100	34 000
Eisenerz	5 497 540	5 500 000
Bleierz	369 260	300 000
Kupfererz (Huelva) . . .	2 200 000	48 000
Zinkerz	51 410	—
Steinsalz	400 000	520 000
Roheisen	260 450	260 000
Stabeisen	121 349	120 000
Stahl	71 200	70 000
Quecksilber	48 457 Fl.	47 900 Fl.
Blei	188 506 t	159 000 t
Silber	90 000 k	85 000 k
Schwarzkupfer (75 Proc. Cu)	26 500 t	28 000 t
Kupferstein (45 Proc. Cu) .	15 500	17 000
Zink	6 000	5 700

Vereinigte Staaten hatten Roheisenproduction (Mengen in t = 1000 k):

	I. Halbjahr	II. Halbjahr	Insgesammt
1890	4 633 481 t	4 716 465 t	9 349 946 t
1891	3 421 997	4 990 351	8 412 348
1892	4 845 998	4 457 514	9 303 512
1893	4 635 925	2 602 569	7 238 494
1894	2 761 471	4 002 435	6 763 906

Nach Sorten vertheilte sich die Erzeugung im Jahre 1894 folgendermaassen:

	I. Halbjahr	II. Halbjahr	Insgesammt
Holzkohlenroheisen	104 340 t	121 640 t	225 980 t
Koksroheisen . .	2 238 491	3 370 056	5 608 547
Anthracitroheisen .	418 640	510 739	929 379
	2 761 471 t	4 002 435 t	6 763 906 t

Japan lieferte:

Production der staatlichen Betriebe		1892/93	1891/92	1890/91	1886/87
Gold . . .	Unzen	8 802	7 000	8 375	5 670
Silber	„	275 986	192 265	225 897	188 461
Kupfer . .	1000 Kwan	73	5	6	5
Eisen	„	614	839	957	1 053

Production der privaten Betriebe		1892	1891	1890	1886
Gold . . .	Unzen	12 738	15 548	15 257	9 293
Silber	„	1 640 563	1 697 700	1 478 000	896 400
Kupfer . .	1000 Kwan	5 463	5 060	4 850	2 601
Eisen	„	4 654	4 093	5 020	2 616
Blei	„	218	214	207	63
Antimon . . .	„	369	604	504	128
Zinn	„	11	12	13	17
Manganerz . .	„	1 338	860	691	107
Schwefel . . .	„	5 463	5 848	5 520	1 719

1 Kwan = 3,76 k, somit 1000 Kwan = 3,75 t.

Kupferproduction der Welt. Nach H. R. Merton & Cp. in London (in engl. Tons = 1016 k):

	1894		1893		1892		1891	
Algerien	—		—		—		120	
Argentinien	230		160		200		210	
Australien	9 000		7 500		6 500		7 500	
Bolivia, Corocoro	2 300		2 500		2 860		2 150	
Canada	* 5 000		* 5 000		* 3 500		3 500	
Chili	21 340		21 350		22 565		19 875	
Cap der guten Hoffnung								
Cape Co.	5 000		5 200		5 500		5 000	
Namaqua	1 500		890		450		900	
Deutschland, Mansfeld	14 990		14 150		15 360		14 250	
Andere Werke	2 210		2 000		1 935		1 900	
England	* 400		* 425		495		720	
Italien	* 2 500		2 500		2 500		2 200	
Japan	20 050		18 000		18 000		17 000	
Mexico, Boleo	10 370		7 980		6 415		4 175	
Andere Werke	1 400		500		900		1 025	
Newfoundland,								
Betts-Cove	100		240		450		540	
Tilt-Cove	1 800		1 800		1 940		1 500	
Norwegen, Vigsnaes	985		1 070		785		615	
Andere Werke	* 800		790		625		632	
Oesterreich	1 810		1 215		1 100		965	
Ungarn	310		210		285		285	
Peru	440		460		290		280	
Russland	5 000		5 000		4 900		4 800	
Schweden	* 500		535		735		655	
Spanien und Portugal: Rio Tinto	33 000		31 100		31 500		32 000	
Tharsis	11 000		11 000		*11 500		*10 500	
Mason & Barry	* 4 200	54 175	* 4 400	53 995	* 4 400	56 462	* 4 150	53 915
Sevilla	1 170		1 270		1 070		875	
Portugueza	205		625		1 192		890	
Andere Werke	* 4 600		* 5 600		* 6 800		* 5 500	
Vereinigte Staaten von Nordamerika: Calumet & H.	27 675		27 675		*32 250		*29 000	
And. Lake-W.	23 450		22 835		22 210		22 505	
Anaconda	42 410	189 695	33 600	147 210	45 000	152 620	20 750	128 179
And. Werke in Montana	37 320		35 700		27 000		29 786	
Arizona	19 690		19 600		17 160		17 723	
Andre Staaten	9 150		7 800		9 000		8 415	
Venezuela, Quebrada	2 500		2 850		3 100		6 500	
	324 405		303 530		310 472		279 391	
Durchschnitt der Preise von G. M. B. (guten gemischten Marken) am 1. jeden Monats	£ 40 2/6		£ 43 6/9		£ 45 9/6		£ 51 3/	

*) Geschätzt.

Bleiproduction der Welt nach J. Matton in London im J. 1894:

Spanien	180 000 engl. tons
Vereinigte Staaten	161 263
Deutsches Reich	98 965
Australien	70 000
Mexico	45 000
England	38 887
Italien	19 000
Griechenland	16 000
Belgien	12 000
Oesterreich-Ungarn	8 144
Frankreich	8 500
Türkei	400
Japan	1 000
Schweden	478
Russland	900
Canada	2 586
Verschiedene	1 877
	665 000 engl. tons

An der Production im deutschen Reiche betheiligten sich die einzelnen Unternehmungen mit folgenden Mengen:

	1892	1893	1894
Mechernicher Bergwerksverein	22 010 t	20 232 t	16 002 t
Stolberger Gesellschaft	14 775	15 301	17 371
Rheinisch-Nassauische Gesellschaft	3 667	2 851	4 696
A. Poensgen & Cp., Hütte zu Call	4 596	5 161	6 611
Remy Hoffmann & Cp., Hütte bei Ems	5 666	5 358	5 901
S. B. Goldschmidt, Hütte bei Braubach	8 447	7 146	9 994
Giesche's Erben in Oberschlesien	5 892	3 929	4 151
Friedrichshütte bei Tarnowitz	12 458	14 938	15 793
Oberbergamt Clausthal, Harz	11 955	12 648	13 714
Oberhüttenamt Freiberg	6 832	6 484	5 932
Harzer Bergwerksverein Neudorf	1 099	143	284
	97 397	94 191	100 440

Zinkproduction der Welt nach H. Merton & Cp. (in engl. Tons):

	1894	1893	1892
Rheinland, Belgien und Holland	153 055	149 750	143 305
Schlesien	91 145	90 310	87 760
Grossbritannien	32 065	28 375	30 310
Frankreich und Spanien	21 245	20 585	18 662
Oesterreich	8 580	7 560	5 020
Polen	5 015	4 530	4 270
	311 105	301 110	289 327
Verein. Staaten von Nordamerika	64 409	71 030	77 701
Tons	375 514	372 140	367 028

III. Gruppe.

Elektrochemie.

Allgemeines.

Thermoelektricität. Nach G. Meyer (D. R. P. Nr. 83170) werden die Wärmequellen und Löthstellen gegeneinander verschoben oder es bietet ein zwischen dieselben eingefügter Schirm abwechselnd eine Lücke und eine volle Stelle dar. Es wird so ein Wechselstrom erzeugt, den man durch geeignete, den bei elektrischen Maschinen üblichen entsprechende Schalteinrichtungen in Gleichstrom und Mehrphasenstrom umsetzen kann. Das Verfahren kann auch in solcher Weise zur Ausführung gelangen, dass die Wärmequellen, anstatt sich gegen die Löthstellen zu bewegen, zeitweise von Kühlvorrichtungen mit veränderlicher Wirkung ausser Einfluss gesetzt werden, oder diese Kühlvorrichtungen ausser Einfluss setzen.

Gülcher'sche Thermosäule als Stromquelle für Laboratorien empfiehlt A. Schmidt (Z. angew. 1895, 219). Dieselbe gibt 4 Volt und 3 Ampère.

Thermosäule von Cox (Elektrot. 1895, 323). Derselbe verwendet keine Löthstellen, sondern stellt die Elemente aus Legirungen dar, welche an den Verbindungsstellen ganz allmählich ihre Zusammensetzung ändern, so dass ein Uebergang von einer Legirung in die andere stattfindet. Die Verbindungsstellen werden in einer Masse eingebettet, welche verglast wird, um diese Stellen gegen Oxydation zu schützen. Die kalten Verbindungsstellen werden mit einem Kupfermantel umgeben, der die innere Wandung des Gefässes für Wasserkühlung bildet. Cox meint jedoch, dass eine energische Kühlung nicht nöthig ist, indem die Leistung der Säule die gleiche bleibt, selbst wenn das Kühlwasser eine Temperatur bis zu 60° erreicht. Die inneren Verbindungsstellen werden in kleineren Apparaten durch Gas und in grösseren durch Kohlenfeuerung erhitzt. Eine Thermosäule für 5 Volt und 5,5 Amp. (27 Watt) verbraucht stündlich 42 *l* Gas, eine solche für 11 Volt und 4 Amp. (44 Watt) 70 *l*.

Gaselement von Borchers (J. 1894, 346) wurde von demselben vertheidigt (Z. angew. 1895, 191); dagegen zeigen Häusermann (Z. angew. 1895, 99), sowie H. Barnes und E. Veesenmeyer (Z. angew. 1895, 101 u. 192), dass auf diese Weise eine Stromerzeugung

durch Kohlenoxyd überhaupt nicht stattfindet, noch weniger direct durch Kohle.

Nutzbarmachung der chemischen Energie der Kohlen durch Gasbatterien. F. Quinke (Chem. Ind. 1894, 550) wendet sich gegen die Ausführungen von Borchers. Derselbe (Z. Ingen. 1895, 1443) bespricht ferner die Theorie der Gaselemente. Der Vorgang beim Arbeiten einer Gasbatterie lässt sich etwa so veranschaulichen, dass der Elektrolyt in der Flüssigkeit in seine zwei Ionen, z. B. H_2SO_4 in H_2 und SO_4, zerfällt; die Wasserstofftheilchen verbinden sich mit dem Sauerstoff am Platinblech zu Wasser, das entsprechende SO_4-Theilchen verschiebt sich zum Wazserstoffpole hin und ein dort frei werdendes SO_4 verwandelt sich wieder in Schwefelsäure; es findet also eine Anreicherung der Schwefelsäure am Wasserstoffplatin statt. In jedem Fall muss der Vorgang an einem Pole durch den Körper des Elektrolyten mit dem am anderen Pole verknüpft sein. Bucherer (J. Frankl., 26. März 1895) hat nachgewiesen, dass in dem Borcher'schen Element Kupferchlorür keine Reaction an einem Pole denken lässt, zu deren Eintritt eine Ergänzungsreaction am anderen Pole nöthig wäre. An einem Pole bildet sich eine Kohlenoxydverbindung des Kupferchlorürs, am anderen wird Kupferchlorür durch Luft in Kupferchlorid verwandelt; beide Dinge hängen miteinander nicht zusammen. In der That hat denn auch R. Mond gefunden, dass mit Salzsäure allein höhere elektromotorische Werthe erzielt werden, dass Kupferchlorür also keine Rolle in diesem Gaselement spielt (vgl. Z. angew. 1896, 17). Theoretisch richtiger arbeiteten Mond und Langer (J. 1889, 113).

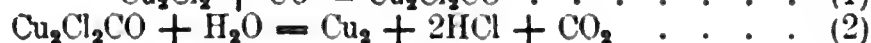
Elektricität aus Kohle. A. H. Bucherer (Elektrot. 1895, 598) wendet sich gegen die Angaben von Borchers (J. 1894, 345; 1895, 285).

Von den Gleichungen:

Anode:



$$Cu_2Cl_2 + CO = Cu_2Cl_2CO \quad \ldots \quad (1)$$



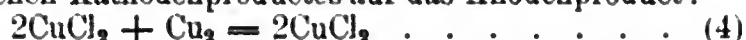
$$Cu_2Cl_2CO + H_2O = Cu_2 + 2HCl + CO_2 \quad \ldots \quad (2)$$

Kathode:



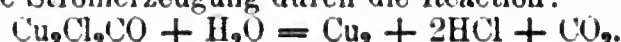
$$CuCl_2 + 2HCl + O = 2CuCl_2 + H_2O \quad \ldots \quad (3)$$

Reaction des entstandenen Kathodenproductes auf das Anodenproduct:



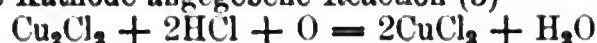
$$2CuCl_2 + Cu_2 = 2CuCl_2 \quad \ldots \quad (4)$$

ist Gleichung (2) zunächst als rein chemische Gleichung unrichtig. Hat Borchers je bei einer salzsauren Lösung von Cu_2Cl_2CO die Entwickelung von Kohlensäure wahrgenommen? Nach Bucherer's Erfahrung existirt eine solche Reaction nicht (vgl. Z. angew. 1895, 99). Abgesehen von ihrer Unrichtigkeit als chemische Gleichung leidet Reaction (2) an dem Hauptfehler, dass sie keine elektrochemische Gleichung ist. Gibt es eine elektrochemische Reaction, welche im Anodenraum vor sich geht, in einer Weise, dass zu ihrem Stattfinden die Gegenwart oder Abwesenheit des Kathodenraumes vollständig gleichgültig ist? Ist es nicht viel mehr eines der ersten Grundgesetze elektrochemischer Vorgänge, dass die energieliefernde Reaction ein durch beide Elektroden vermittelter einheitlicher Process ist; dass die Erscheinungen an Anode und Kathode einen einzigen unzertrennbaren Vorgang darstellen? Wie denkt sich nun Borchers die Stromerzeugung durch die Reaction:



$$Cu_2Cl_2CO + H_2O = Cu_2 + 2HCl + CO_2.$$

Soll etwa die für die Kathode angegebene Reaction (3)



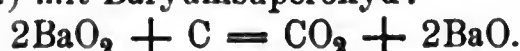
$$Cu_2Cl_2 + 2HCl + O = 2CuCl_2 + H_2O$$

mit Reaction (2) einen einheitlichen stromliefernden Process darstellen? Vielmehr geht (3) ganz unabhängig von (2) vor sich und beide werden (die Unmöglichkeit von (2) bei Seite gesetzt denkend) durch die Elektroden nicht so vermittelt, dass sie einen einheitlichen Process bilden. Reaction (4) ist im Stande, geeigneten Falls eine EMK zu liefern, welche aber $^1/_{10}$ V nicht übersteigt. Bucherer hält das Borcher'sche Element für vollständig aussichtslos.

Gaselement. Gegen die Angaben von Borchers wenden sich auch P. Winand (Elektrot. 1895, 36) und C. J. Reed (Elektrician 1895, Nr. 868; vgl. Z. angew. 1895, 88).

Kohlen-Eisen-Element. Versuche von G. Schmitz (Elektrot. 1895, 145) ergaben, dass die Verbrennung der Kohle in Salpeter auf zwei Weisen erfolgen kann. 1. Aehnlich der Verbrennung der Kohle unmittelbar durch den Sauerstoff der Luft. Die Kohle entzündet sich und gibt ihre Energie zum grössten Theil als Wärme ab. 2. Aehnlich der Verbrennung des Zinks in einem galvanischen Element. Die Kohle wird zersetzt zu CO_2 und gibt ihre Energie in der Form des elektrischen Stromes ab.

Thermochemisches Kohlenelement versuchte D. Korda (Elektrot. 1895, 272) mit Baryumsuperoxyd:



$$2BaO_2 + C = CO_2 + 2BaO.$$

Nun ist die Bildungswärme von Kohlensäure 976,5 hw, wenn amorphe Kohle zum Ausgangspunkt gewählt wird, und jene von Baryumbioxyd ist 121 hw, wenn man dasselbe aus einfachem Oxyd herstellt. In Folge dessen entwickelt sich bei obiger Reaction 734,5 hw Wärme, der mithin eine EMK von 1,58 Volt entsprechen würde, nachdem im Daniell'schen Element einer Wärmetönung von 501,3 hw bekanntlich 1,08 Volt entspricht. Der bei Versuchen gefundene Maximalwerth von 1 Volt stellt mithin $^2/_3$ des theoretischen Werthes dar. Selbstverständlich lässt sich hieraus auf den Nutzeffect des ganzen Vorgangs keine Folgerung ziehen, denn die Erhaltung einer Temperatur in der Nähe von 500 bis 600° kostet trotz Hüllmassen aus schlechten Wärmeleitern viel Kohle (C. r. 120, 615).

Kosten der Elektricität nach dem Betriebsbericht der Düsseldorfer Elektricitätswerke für 1893/94.

	im Ganzen Mk.	für die erzeugte Kilowattst. Pf.	für die abgegebene Kilowattstunde Pf.
für Betriebsarbeiterlöhne	17421,57	3,468	4,953
„ Kohlen	12766,35	2,541	3,630
„ Maschinenunterhaltung, Putz- u. Schmiermaterial	2083,54	0,415	0,592
„ Betriebsutensilien und Unkosten	5544,23	1,104	1,576
„ Gehälter	14895,84	2,965	4,235
„ General-Unkosten	4651,54	0,926	1,323
„ Reparaturen	658,76	0,131	0,187
„ Unterhaltung der Accumulatoren	11059,90	2,202	3,135
zusammen	69081,73	13,752	19,641

Die Stromerzeugung betrug 502 315,2 Kilowattstunden, die Stromabgabe 351 708,7 Kilowattstunden. Die Ausgaben auf Stromerzeugungsconto betrugen (s. v. S.):

Zum Kesselbetrieb wurden verbraucht zusammen 1 185 193 k Kohlen, oder auf eine Pferdekraftstunde zu 660 Voltampèrestunden der Stromerzeugung 1,557 k, der Stromabgabe 2,222 k. Stromerzeugung für 1 k Kohle 423,83 Voltampèrestunden, Stromabgabe für 1 k Kohle 296,37 Voltampèrestunden.

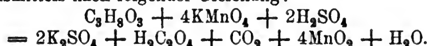
Depolarisationsmasse für galvanische Elemente von G. Hübner (D. R. P. Nr. 82 112) besteht aus einem durch Einrühren von Metalloxyden in einen schleimigen Brei von Cellulose, Aetzalkalilauge und Schwefelkohlenstoff erzeugten consistenten Brei.

Füllmasse für elektrische Sammler von G. Hübner (D. R. P. Nr. 82 111) besteht aus einer Lösung von Bleioxyden in einer aus Cellulose, überschüssigen Aetzalkalien und Schwefelkohlenstoff zu gewinnenden schleimigen Masse. Behufs Ausscheidung von Blei in fein vertheiltem, also sehr wirksamem Zustande kann der Masse ein Zusatz von Nitrocellulose und Alkalisalzen gegeben werden.

Nach dem engl. Pat. desselben (1895, Nr. 8011) sollen die Accumulatorelektroden hergestellt werden aus

Dinitrobenzol	1 Th.
Mononitrobenzol . . .	0,25
Theer	1
Mononitrocellulose . .	0,5
Cellulose	0,5
Bleioxyd	5

Elektroden für elektrische Kraftsammler. Nach Accumulatorenwerke Hirschwald, Schäfer & Heinemann (D. R. P. Nr. 80 420) werden aus reinem Bleiglycerat mit oder ohne Anwendung leitender Träger gebildete Elektroden passender Gestalt der oxydirenden Wirkung des elektrischen Stromes bei Anwesenheit von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure ausgesetzt. Dadurch wird das Bleiglycerat in eine Verbindung von Bleisuperoxyd und Mangansuperoxyd (ein Bleisalz der manganigen Säure) verwandelt, unter gleichzeitiger Oxydation bez. Zersetzung des Glycerins durch die Einwirkung des Oxydationsmittels nach folgender Gleichung:



$$C_3H_8O_3 + 4KMnO_4 + 2H_2SO_4$$
$$= 2K_2SO_4 + H_2C_2O_4 + CO_2 + 4MnO_2 + H_2O.$$

Nach Pat. Nr. 82 787 u. 82 792 ist zur Herstellung der Elektroden für elektrische Sammler Glycerin mit Beimischungen von Buttersäure, Hydrakrylsäure, Milchsäure oder Säuren dieser Reihen ($C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n}O_3$), mit Ausnahme der Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$ und der höheren Säuren, besonders geeignet.

Elektrische Sammler. Da Bleisuperoxyd ein genügend schlechter Elektricitätsleiter ist, um keinen Kurzschluss bilden zu können, werden nach Schrymakers de Dormael (D. R. P. Nr. 82 711) die Zwischenräume zwischen den Elektrodenplatten durch Bleisuperoxyd vollkommen ausgefüllt, um eine beträchtliche Annäherung der Elektroden-

platten aneinander zu ermöglichen. — Nach Hess Storage Battery Comp. (D. R. P. Nr. 82 956) wird das Herausfallen der wirksamen Masse aus dem Gitter dadurch verhindert, dass die Oeffnungen desselben durch eine nichtleitende, poröse Masse, z. B. Quarzsand, dessen einzelne Körner durch ein geeignetes Bindemittel zusammengehalten werden, verschlossen sind.

Elektrodenplatte für elektrische Sammler. F. Danert und J. Zacharias (D. R. P. Nr. 82 798) versetzen das Bleioxyd mit Chondrin- oder Glutingallert und Kaliumdichromat, — M. Engl und F. Wüste (D. R. P. Nr. 83 154) mit Ammoniak und Magnesiumsulfat, um feste Tafeln zu erzeugen. — Accumulatorenplatten von Menges (D. R. P. Nr. 83 627) sind mit Flüssigkeitskanälen versehen.

Elektrischer Sammler. Nach Darricus (D. R. P. Nr. 81 080) besteht die wirksame Masse der negativen Elektroden aus schwammförmigem Antimon, diejenige der positiven aus Bleisuperoxyd oder Oxydationsprodukten des Antimons; als Elektrolyt dient, wie in den Bleiaccumulatoren, verdünnte Schwefelsäure. Wie in den Bleiaccumulatoren sind die wirksamen Stoffe auf geeigneten in dem Elektrolyten unlöslichen, aber leitenden Trägern befestigt.

Chemische Vorgänge in den Bleiaccumulatoren untersuchten K. Elbs und O. Schönherr (Z. Elektr. 1895, 473); darnach ist hierfür die Ueberschwefelsäure bedeutungslos (vgl. J. 1895, 348). — P. Schoop (das. S. 273) macht Bemerkungen dazu.

Bleischwammplatten in den Bleisammlern bespricht P. Schoop (Z. Elektr. 1895, 412).

Superoxydelektroden untersuchte eingehend O. F. Tower (Z. physik. 18); die Arbeit ist für die Theorie der Accumulatoren von Bedeutung.

Fortschritte der wissenschaftlichen Elektrochemie bespricht W. Ostwald (Z. Ingen. 1895, 638). — Leitfähigkeit der Lösungen einiger Salze in Aceton bestimmte St. v. Laszczynski (Z. Elektr. 1895, 55); — elektrische Leitfähigkeit von Salzen in wässeriger Lösung nach E. Franke (Z. physik. 16, 463). — Gesetze der Elektrolyse nach Le Blanc (Z. physik. 13, 162). — Theorie der elektrochemischen Betriebe bespricht F. Quincke (Z. Ingen. 1895, 500). — Elektrolyse mit Wechselstrom bespricht W. Peukert (Elektrot. 1895, 345). — Elektrolyse von Glas nach Warburg und Tegetmeier (Ann. Phys. 20, 622) und Roberts-Austen (Engineering 59, 742).

Diaphragmen. Nach K. Ochs (Z. Elektr. 1895, 398) müsste das bis jetzt fehlende Diaphragma zwei Bedingungen genügen: 1. widerstandsfähig gegenüber den Elektrolyten sein; 2. undurchlässig für den Elektrolyten, wohl aber für den Strom, d. i. für die nothwendigerweise mit dem Strom transportirten Ionen. Die Preisfrage käme in letzter Linie in Betracht. — Wenn auch die elektrochemische Technik von heute sich zufrieden gäbe mit einem Diaphragma, welches der ersten Bedingung

vollständig, der zweiten einigermaassen genügte, so sind doch Aufgaben vorhanden, deren Lösung ein Diaphragma mit vollständiger Erfüllung der zweiten Bedingung erfordern. So ist der Zukunftsaccumulator — und dieser ist gemäss theoretischen Erwägungen ein solcher, der aus zwei umgekehrten Elektroden erster Art [1]) besteht oder bei dem der chemische Vorgang theilweise (oder vollständig) in den Elektrolyten verlegt ist — undenkbar ohne das oben bezeichnete ideale Diaphragma. Bislang ist es nur möglich, eine umkehrbare Elektrode erster Art zu verwenden (z. B. die negative Elektrode im Kupferoxyd-Alkali-Accumulator oder im Zink-Blei-Accumulator). Wie gross der hierdurch bedingte Vortheil bezüglich Capacität ist, dürfte bekannt sein. Das Maximum an Capacität kann jedoch nur mit einem Accumulator mit zwei umkehrbaren Elektroden erster Art erreicht werden, und dieser hängt fast nur mehr von der Auffindung der idealen Membran ab. — Wenn wir von der ersten Bedingung derselben hier absehen, so wäre die zweite gegeben: 1. durch eine Membran, die undurchlässig für den Elektrolyten, aber für Ionen durchlässig ist; 2. durch eine Membran, die die Ionen hindurchlässt, den Elektrolyten hereinlässt, aber nicht hindurch; 3. durch eine Membram, die undurchlässig ist für den Elektrolyten und für Ionen, aber durchlässig für entladene Ionen. — Versuche ergaben, dass weder Metallfolien noch Niederschlagsdiaphragmen diesen Forderungen entsprechen. Bis jetzt scheitern also alle Versuche, zu einem praktisch brauchbaren Diaphragma zu gelangen, welches ausser der ersten auch der zweiten Bedingung einer idealen Membran genügen würde. Ochs will den Techniker etwas mehr auf die Berücksichtigung dieser zweiten Bedingung hinweisen, obwohl eine Lösung derselben eher von wissenschaftlicher Seite zu erwarten steht. Die gestellte Frage bleibt eine offene, und man ist nach wie vor darauf angewiesen, sich mit einem leidlich guten Diaphragma zu begnügen, oder es zu umgehen.

Nach E. Solvay (D. R. P. Nr. 83535) bildet die gefährlichste Klippe für elektrolytische Apparate der im Vergleich zur Oberfläche grosse Widerstand der Flüssigkeiten, indem derselbe eine Herabminderung der Stromstärke für eine gegebene elektromotorische Kraft zur Folge hat. Das Bestreben muss also vor allem auf möglichste Annäherung an den Widerstand Null gerichtet sein, mit welchem man eine unendlich grosse Intensität haben würde. Die Schweizer Patentschrift Nr. 858 beschreibt einen elektrolytischen Apparat, in welchem die Herabminderuug des beregten Widerstandes durch enge Anordnung der beiden Elektroden in der Art zu erreichen gesucht wird, dass dieselben unter Zwischenschaltung einer dünnen Isolirschicht auf einander gelegt und von beiden Seiten her gegen letztere hin messerartig zugeschärft sind, so dass die Berührung mit der Flüssigkeit nur auf einer höchst geringen

---

1) Nach Nernst'scher Auffassung ist eine umkehrbare Elektrode erster Art eine solche, die bezüglich des Kations umkehrbar ist (z. B. Cu in $CuSO_4$, Ag in $AgNO_3$), eine umkehrbare Elektrode zweiter Art eine solche, die bezüglich des Anions umkehrbar ist (z. B. Cu + CuO in KHO, Ag + AgCl in NaCl).

Fläche stattfindet. Der Idee nach gut, hat indess diese Einrichtung den praktisch bedeutsamen Mangel, dass sie nicht gestattet, eine grosse Anzahl solcher Elektrodenpaare ohne Zwischenräume neben einander anzuordnen, was veranlasst hat, das Elektrodenpaar ringförmig zu gestalten und mehrere so beschaffener Elektrodenpaare, je mit besonderem Flüssigkeitsbehälter versehen, über einander anzuordnen. — Um nun auf Grundlage enger Annäherung der Elektroden zu einer ebenso kräftig wirkenden, wie auch eine grösstmögliche Anzahl von Elektrodenpaaren im kleinsten Raume enthaltenden Einrichtung zu gelangen, wird eine grosse Anzahl möglichst dünner Elektroden mit ihren Breitseiten auf einander bez. an einander angeordnet, so z. B., dass, wie aus Fig. 45 und 46 zu ersehen, auf beiden Seiten isolirte leitende, z. B. aus Platin bestehende Blätter bez. Streifen pp^1 mit diesen Seiten nach Art der Blätter eines Buches dicht auf einander gelegt werden, so dass nunmehr die den Schnittseiten des Buches entsprechenden Seiten, im Nachfolgenden „Schnittseiten“ genannt, die stromleitenden Oberflächen bezüglich der Flüssigkeit abgeben. In dieser Weise lässt sich ein Block oder eine Platte E zusammensetzen, deren Oberfläche, an den Schnitt- (Stirn-) Seiten betrachtet, sich als eine abwechselnde Reihe von leitenden und nichtleitenden Linien pp^1 und in i z. B. der Form einer ebenen Fläche darstellt und von welcher jedes geradzahlige leitende Blatt (Streifen) mit dem einen und jedes ungeradzahlige mit dem entgegengesetzten Pol der Stromquelle in Verbindung gesetzt ist. Im obigen Beispiel sind zu diesem Zwecke beispielsweise sämmtliche Streifen p an eine gemeinsame leitende Querschiene P und sämmtliche Streifen p^1 an eine gemeinsame Querschiene P^1 gelegt. Wenn man die zu elektrolysirende Flüssigkeit einer solchen Oberfläche geeignet zuführt, sollen die vom Strom zu überwindenden Widerstände unendlich klein werden im Vergleich zu den mit den bekannten Einrichtungen verknüpften, und mit einer nur geringfügig zu nennenden Oberfläche soll eine Höchstsumme nützlicher Arbeit erzielbar werden. — Man kann ferner die elektrolysirende Oberfläche röhrenförmig gestalten. Die Dicke der nichtleitenden Blätter oder Zwischenschichten i lässt sich durch Anwendung eines Firnissüberzuges als solche auf ein Geringstes herabmindern, ebenso indem man dünne Blätter (Streifen) aus Kautschuk, Paraffin, Glas, Glimmer u. dgl. verwendet. Die auf den Schnittseiten der Platte, Scheibe oder Röhre blossliegende Oberfläche der leitenden Blätter oder Streifen pp^1 würde nicht zur Leitung derjenigen Strommenge genügen, welche die Flüssigkeitsschicht verbrauchen kann; doch tritt der Querschnitt jedes Blattes bez. Streifens vermittelnd ein, und kann derselbe leicht durch Rechnung so bestimmt werden, dass merkliche Erhitzung ausgeschlossen bleibt und die Schnittfläche nur für die eigentliche Elektrolyse wirksam wird. Die Schnittseite des Blattes bez. Streifens kann aus Platin, der übrige Theil desselben dagegen aus einem billigeren Metall bestehen. — Da in Folge der eigentlichen Einrichtung der wirksamen Fläche die Elektrolyse sich sehr intensiv vollzieht, so ist der gehörigen Erneuerung der Flüssigkeit besondere Beachtung zu

schenken. Z. B. lässt man zu diesem Ende die Flüssigkeit mit einer zur Erzielung der Höchstleistung geeigneten Geschwindigkeit über die Schnittseiten rieseln. Man kann zu dem Ende die Platte mehr oder weniger geneigt anordnen und die Flüssigkeit sich durch ihr Eigengewicht in Form einer dünnen Schicht über dieselbe bewegen lassen. Man kann aber auch jedes sonst geeignete mechanische Mittel zur Herbeiführung der Circulation und der raschen Entfernung der Flüssigkeit benutzen, z. B. Druck, wenn die elektrolytischen Oberflächen hermetisch eingeschlossen oder röhrenförmig gestaltet sind. In allen Fällen, insbesondere aber bei ebener Gestaltung der elektrolysirenden Oberfläche, benutzt man mit Vorzug Fliehkraftwirkung, um Circulation und Dünne der Flüssigkeitsschicht zu erzielen; hierzu genügt, die Platte oder Scheibe auf einer Welle anzuordnen und sie mit einer der Zähigkeit oder Consistenz der Flüssigkeit entsprechenden Geschwindigkeit in Drehung zu setzen. Falls nöthig, erleichtert man dabei die Circulation und Dünne der Flüssigkeitsschicht noch durch Eingreifenlassen besonderer Mittel, wie insbesondere Erwärmung der Flüssigkeit, wodurch dieselbe dünnflüssiger bez. leichtflüssiger wird, und besondere Beschaffenheit der

Fig. 45.

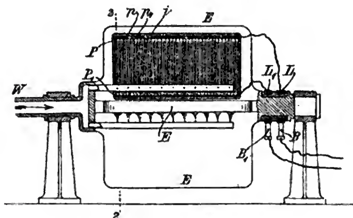


Fig. 46.

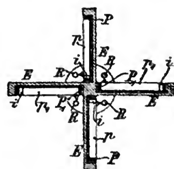


Fig. 47.

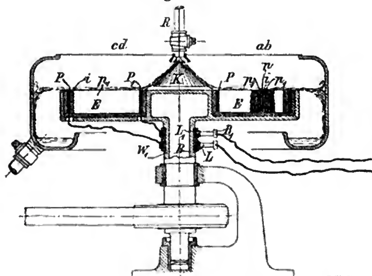
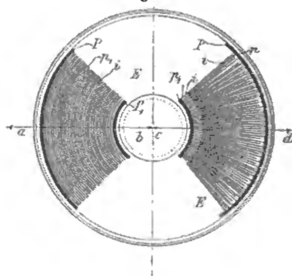


Fig. 48.



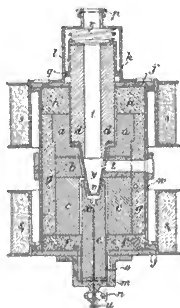
elektrolysirenden Oberfläche, indem man dieselbe behufs Herabminderung der Benetzung schwach körnt. — Nach Fig. 45 und 46 sind vier Platten

E gleichsinnig und unter rechtem Winkel zu einander auf einer liegenden Welle W angeordnet, welche in der abgewendeten Richtung Drehung erfährt. Die zu elektrolysirende Flüssigkeit wird auf das der Welle zugekehrte Ende der elektrolysirenden Platte E vermittels gelochter Rohre R aufgespritzt, welche sich mit der hohl gestalteten und zugleich zur Zuführung der Flüssigkeit dienenden Welle drehen. In Fig. 47 und 48 ist die elektrolysirende Oberfläche als Kreisscheibe E wagrecht auf eine stehende Welle W^1 gesetzt und wird ihr die Flüssigkeit von oben her in der Mitte unter Vertheilung durch einen Kegel K zugeführt. In beiden Fällen sind die Stromzuleitungsschienen PP^1 an Ringe LL^1 gelegt, welche sich mit der Welle drehen und dabei an den Stromzuleitungsbürsten BB^1 schleifen. In einer Platte mit ebenen Schnittseiten können die leitenden Streifen pp^1 etwas über die nichtleitenden i, oder umgekehrt letztere etwas über erstere hervorragen. (Vgl. Z. angew. 1895, *696.)

Elektricität als Wärmequelle.

Vorrichtung zum Erhitzen von Tiegeln mittels eines elektrischen Lichtbogens von A. Ch. Gerard und E. A. G. Street (D. R. P. Nr. 78237). Der Tiegel v (Fig. 49) ist in der Mitte des Ofens mittels seines Randes auf dem ringförmigen Vorsprung eines Kohlenblockes a aufgehängt, welcher auf Absätzen eines aus feuerfestem Material bestehenden Blockes g ruht; letzterer liegt auf einem anderen, aus feuerfestem Material gebildeten Block f. Ein ebenfalls aus feuerfestem Material bestehender Block h bedeckt die oberen Theile von a und g, während zwei aus Kohlenstoff bestehende Blöcke c und b die innere Ofeneinrichtung vervollständigen. Diese Theile werden von einem Eisenrohr w umschlossen, welches an seinem unteren und oberen Ende von je einem, beispielsweise aus Bronze bestehenden und in nicht leitender Verbindung mit dem Rohre w stehenden Deckeln j und j^1 bedeckt ist. Die Mittel zur Verhinderung der elektrischen Verbindung zwischen j, j^1 und w sind in der Zeichnung der Deutlichkeit halber fortgelassen. Die Blöcke c und f sind behufs Durchtritts einer Kohlenelektrode e durchbohrt, welche den unteren Theil des Tiegels v umschliesst, ohne ihn jedoch an irgend einem Punkt zu berühren. Die Elektrode e ist mit einer mittleren senkrechten Bohrung versehen, aus welcher oben eine Kugel x aus Kohlenstoff liegt, und steckt mit ihren unteren Enden in einem Kohlenhalter o, welcher in einer mittels Bajonnetverschlusses oder in sonst geeigneter Weise an dem unteren Abschlussdeckel j befestigten Kappe m befestigt ist. Letztere ist mit

Fig. 49.



einem Hahn *n* und mit einem Anschlussstutzen *u* versehen. Der Tiegel *v* wird auf seinem Sitz *a* mit Hülfe eines vorn in dem Kohlenhalter *l* steckenden Kohlenstöpsels *d* gehalten; der Kohlenhalter *l* sitzt in einer mittels Bajonnetverschlusses oder in anderer Weise an dem oberen Abschlussdeckel j^1 befestigten Haube *k* mit Gewindestutzen und Gewindedeckel zum Einklemmen einer Glimmerplatte und wird mittels der in der Haube angeordneten Feder *r* auf einen innen in die Haube eingeschraubten Ring *q* herabgedrückt. Der Kohlenstöpsel *d* hat eine mittlere rohrförmige Bohrung *i* erhalten. Beim Festklemmen der Haube *k* auf dem Deckel j^1 drückt man den Stöpsel *d* mit einer der Wirkung der Feder *r* entsprechenden Kraft gegen den Tiegel *v*. — Wenn man die obere und untere Abschlussplatte *j* und j^1 mit den beiden Polen einer Stromquelle in Verbindung bringt, kann man zwischen dem Tiegel *v* und der Kohle *e* einen Lichtbogen erzeugen. Zur Entwickelung dieses Lichtbogens kann man einen Kohlenstab durch die senkrechte Bohrung der Kohle *e* einführen, mit dem Boden des Tiegels in Berührung bringen und hernach herausziehen. Um diesem Lichtbogen, welcher sich stetig bildet, eine um die äussere Fläche des Tiegels herum kreisende Bewegung zu verleihen, werden um den Eisenmantel *w* herum zwei Solenoide *s* und s^1 angeordnet, welche von dem elektrischen Strom in solchen Richtungen durchflossen werden, dass sich an den Enden des Eisenmantels *w* zwei entgegengesetzte Pole bilden. So wird in dem Innern des Ofens ein magnetisches Feld erzeugt, welches den Lichtbogen veranlasst, eine Kreisbewegung in einer senkrecht zur Tiegelachse liegenden Ebene zu beschreiben. Man kann die Entzündung des Ofens auch durch die in der Aushöhlung der Kohlenelektrode *e* liegende Kohlenkugel *x* bewirken. Zu diesem Zwecke wird ein Kautschukrohr an den Stutzen angeschlossen, dessen anderes Ende mit einem Kautschukball beliebiger Grösse in Verbindung steht. Beim Zusammendrücken dieses Balles wird die Kugel emporgeworfen, so dass sie den Boden des Tiegels *v* berührt, um sodann wieder in die Aushöhlung der Elektrode *e* zurückzufallen. Den auf diese Weise entwickelten Lichtbogen setzt man durch Einfluss des magnetischen Feldes in schnell drehende horizontale Bewegung. Der Hahn *n* dient dazu, nach der Entwickelung des Lichtbogens das Innere des Ofens von der äusseren Atmosphäre abzuschliessen. Der Tiegel erhält in gewisser Höhe eine Oeffnung *y*, entsprechend einem durch die Blöcke *b*, *g* und das äussere Eisenrohr *w* gebohrten Kanal *t*. Wenn das in den Tiegel *v* eingeführte Material mit Hilfe der in vorliegendem Apparat erzielbaren hohen Temperatur geschmolzen ist, dreht man den Ofen um die waagrechte Achse in einer senkrecht zum Kanal *t* liegenden Ebene, damit das Material ausfliessen und aufgefangen werden kann. (Z. angew. 1895, *82.)

Zum Schmelzen und Ueberhitzen von Metallen u. dgl. wird nach C. G. P. de Laval (D. R. P. Nr. 80 462) die erforderliche Hitze dadurch erzeugt, dass man einen elektrischen Strom durch geschmolzenes, wenig leitendes Material leitet, welches zufolge des Wider-

standes, welchen es dem elektrischen Strom bietet, dabei auf Schmelztemperatur erhitzt wird. Wenn das Metall, beispielsweise Eisen (J. 1894, 352), von oben eingeführt wird, so sinkt es durch sein grösseres spec. Gewicht durch das erwähnte Material; während seines Durchganges durch dasselbe nimmt es die für das Schmelzen erforderliche Temperatur an. Um einen genügend langen Lauf zu geben, richtet man es so ein, dass der Strom um eine Brücke gehen muss, indem die beiden Elektroden an jeder Seite der letzteren und unter dem erwähnten Elektrolyt eingeführt sind. Hierbei können beide Elektroden aus demselben Metall wie das zu schmelzende hergestellt sein, oder die eine Elektrode kann auch aus Kohle oder dgl. und die zweite aus Metall bestehen. Da diese Elektroden sich unter dem geschmolzenen, wenig leitenden Elektrolyt befinden, so werden dieselben ein wenig abschmelzen, so dass sie in das erzeugte geschmolzene Metall übergehen. Da man die Elektrode bis an den Uebergang des metallischen Leiters in den Elektrolyt zu rechnen pflegt, so werden also beim vorliegenden Verfahren die beiden Elektroden oder wenigstens die eine derselben aus geschmolzenem Metall bestehen. Wünscht man den Process zu einem continuirlichen zu machen, so wird das Metall dauernd zugeführt, während sowohl das entstandene geschmolzene Metall, als auch die darüber befindliche, wenig leitende Masse selbstthätig auf gleicher oder beinahe gleicher Höhe gehalten wird. Das Schmelzen findet derart statt, dass der geschmolzene Elektrolyt in den Ofen eingeführt und noch mehr erhitzt wird, indem man einen elektrischen Strom durch denselben schickt; es ist zweckmässig, hierfür Wechselströme in den Fällen zu benutzen, wo der Elektrolyt nicht zerlegt werden soll. Wenn die Temperatur genügend hoch geworden ist, wird das Metall in irgend einer Form zugesetzt, d. h. entweder als freies Metall oder als eine Metallverbindung, welch letztere erst im Ofen zu freiem Metall reducirt wird. Hat dieses ein grösseres spec. Gewicht als der Elektrolyt, so wird dasselbe von oben eingeführt und sinkt dann durch den Elektrolyt nieder, wobei es schmilzt und sich in geschmolzenem Zustande am Boden des Ofens sammelt, von welchem es in irgend einer Weise entfernt wird. (Vgl. Z. angew. 1895, *318.)

Elektrische Schmelzöfen zeigte die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rössler in Frankfurt auf der Ausstellung, welche mit der Hauptversammlung der Deutsch. Ges. f. angew. Chemie verbunden war. Der Schmelzofen (Fig. 50) dient z. B. zum Schmelzen strengflüssiger Metalle, zur Reduction schwerreducirbarer Oxyde, zur Darstellung von Carbiden u. s. w. Besteht der Tiegel *A*, je nach dem beabsichtigten Zwecke, aus Kohle und bildet somit die negative Elektrode, so spannt man das negative Kabel bei *F* an dieselbe. Bei einem Tiegel aus nichtleitendem Material findet die Stromzuführung durch ein Loch im Tiegelboden mittels eines leitenden Kohlenstiftes mit Klemmschraube *E* zur Befestigung des positiven Kabels statt. Die positive Kohle *B* kann mittels einer Stellschraube *D* gehoben und gesenkt

werden. Fülltrichter C dient zum Ein- und Nachfüllen pulverförmiger Stoffe und K ist der Stopfer für den Stich zum Ablassen des geschmolzenen Tiegelinhaltes; Abzugsrohre G und H dienen für etwa entwickelte Gase aus dem Tiegel. Der Ofen kann für Ströme von 100 bis 300 Amp. und mehr angewandt werden.

Der Heizraum des Schmelzofens für 1000 Amp. (Fig. 51) derselben Fabrik ist ausgekleidet von dem Magnesitmauerweck M oder nur

Fig. 50.

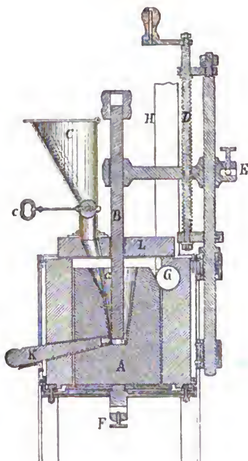
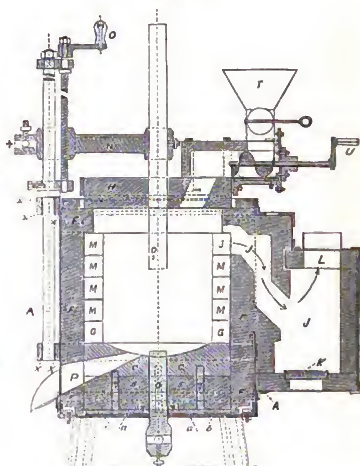


Fig. 51.



oben von Magnesit und unten von Graphit G und C. Geheizt wird der Ofenraum durch den elektrischen Lichtbogen. Die Stromzuführung erfolgt durch dicke Kohlenstäbe, von denen die negative Kohle D von unten eintritt und feststeht, während die positive Kohle D_1 von oben durch den Deckel H eintritt und durch den Kurbelmechanismus NO auf und ab bewegt werden kann, wodurch die Länge des Lichtbogens geändert wird, je nach der zur Verfügung stehenden Spannung. Zu Beginn des beabsichtigten Processes empfiehlt es sich, die Kohlen D und D_1 mittels beigegebener dünner Kohlenstifte kurz zu schliessen, um nicht momentan eine zu hohe Temperatur zu bekommen, was die Lebensdauer der Kohlen beeinträchtigen würde. Die Beschickung erfolgt durch den Trichter T. Bei dem Process entwickelte Gase entweichen in der Pfeilrichtung durch den Kanal J und gehen durch die Oeffnung L ins Freie oder in den Schornstein. Etwa von den Gasen mitgerissene feste Bestandtheile

setzen sich in dem Kanal *J* ab und können durch Ziehen des Schiebers *R* entfernt werden. In dem Tiegel geschmolzene Massen werden bei dem Abstichloch *P* abgelassen. Während der Schmelzoperation ist das Abstichloch durch einen eingepassten Kohlenstöpsel geschlossen. Um das Erneuern der negativen Kohlen besser bewerkstelligen zu können, empfiehlt es sich, die Füsse des Ofens durch gemauerte Fundamente zu verlängern. Der Boden des Ofens wird getragen von der Platte *b*. Auf dieser Platte *b* liegt eine etwa 9 mm dicke Asbestplatte *c* und auf diese folgt die starke Eisenplatte *a*. In diese Eisenplatte *a* sind die vier eisernen Bolzen a_1 eingelassen, die bis in den Graphitboden *C* hineinreichen. Nach J. Pfleger (Z. Elektr. 1895) hat diese Anordnung den Zweck, den Strom ohne grössere Spannungsverluste von der negativen Elektrode abzuführen. Der Kurbelmechanismus ist an den Stellen *x* isolirt.

Aluminiumcarbid. Nach Versuchen von H. Moissan (C. r. 119, 776 u. 935) wird im elektrischen Schmelzofen flüssige Thonerde nicht durch Kohlenstoff reducirt. Wenn aber beide Stoffe bei sehr hoher Temperatur dampfförmig zusammentreffen, so tritt Reduction zu Aluminium ein unter theilweiser Bildung von Aluminiumcarbid, Al_4C_3. Kohlenstoff geht im elektrischen Schmelzofen durch einen Strom von 2000 Amp. und 80 Volt. ohne vorherige Verflüssigung aus dem festen in den dampfförmigen Zustand über. Der aus dem Dampf verdichtete Kohlenstoff ist stets Graphit. Der nach längerem Gebrauch auf den Birnen der Glühlampen in Folge der Verflüchtigung des Kohlefadens sich absetzende, dunkle Beschlag besteht aus Graphit neben Siliciumkohlenstoff; ist der Faden während der Benutzung gerissen, so zeigt sich auf den freien Enden ein Ueberzug von Graphitkrystallen, aber keine Spur von Schmelzung. Somit verflüssigt sich der Kohlenstoff weder bei gewöhnlichem Druck, noch im Vacuum.

Calciumcarbid bespricht ausführlich A. Frank (Z. angew. 1895, 162 u. 282), besonders auch die Verwendung des Acetylens[1]) (vgl. S. 56).

Calciumcarbid. F. Wyatt (J. Frankl. 139, 72) macht über den Preis des neuerdings von Willson mit Hilfe des elektrischen Ofens in grösseren Mengen dargestellten Calciumcarbides (vgl. J. 1894, 384) Mittheilungen. Nach den Erfahrungen der „Willson Aluminum Company" kann man aus 660 k gepulverter Kohle und 1100 k gepulvertem, gebranntem Kalk bei Anwendung von 180 elektrischen Pferdekräften 11 t Calciumcarbid in einem Zeitraum von 12 Std. gewinnen. Die Kosten sind dann etwa folgende:

---

1) Flüssiges Acetylen wird von der Actiengesellschaft für Chemische Industrie, Mannheim, in Flaschen von 5 und 3 k geliefert und berechnet die Firma 12 Mk. für 1 k ab Rheinau, ohne Emballage, Cylinder à 5 k mit 35 Mk., Cylinder à 3 k mit 30 Mk. das Stück. Bei grösserem Absatz glaubt die Firma das Acetylen später zum Preise von 2 Mk. für 1 k in den Handel bringen zu können. (1 k Acetylen = 0,86 cbm.)

660 k gepulverte Kohle	11 Mk.
1100 k gepulverter, gebrannter Kalk	18 „
180 elektr. Pferdekräfte, von einer Wasserkraft geliefert	27 „
Arbeit	11 „
Kosten für 1 t Calciumcarbid	67 Mk.
Kosten für 1 t Acetylen	163 Mk.

Calciumcarbid und Acetylen. Wyatt gibt an, das Willson 1 t Carbid mit 180 elektr. Pferdestärken in 12 Std. erzeuge (vgl. S. 55), also 1 t mit rund 2400 Stundenpferd. Dagegen stellt Fr. Bredel (Gasw. 1895, 286) folgende Berechnung auf:

a) Erhitzung von 2 Grammmol. Kohle auf 3000°: $24 \times 3000 \times 0{,}46 =$	+ 33,12 w
b) Reduction von 1 Grammmol. Kalk zu Calcium und Sauerstoff: $56\,CaO = 40\,Ca + 16\,O =$	+ 132,00
	165,12 w
c) Verbrennungswärme von 1 Grammmol. Kohle zu Kohlenoxyd	— 28,59 w
Gesammtwärmeverbrauch für Erzeugung von 64 g CaC_2	+ 136,53 w
Folglich für 1 k CaC_2	2117,60
+ 15 Proc. Verlust	2435,00

Nun ist bekanntlich die Pferdekraftstunde = 637 w. Unter der Annahme, dass 80 Proc. des Spannungsgefälles im Ofen verbraucht werden, würden von diesen 637 w 510 als Heizwerth für 1 elektrische Pf. in Ansatz zu stellen sein. Dann verlangt 1 k CaC_2 = 4,78 elektrische Pferdekraftstunden, eine amerikanische Tonne (906 k) also 4302 anstatt der von Wyatt behaupteten 2160. — Von anderer Seite (Dingl.) wird dagegen folgende Rechnung aufgestellt:

a) Erhitzung von 2 C auf 2000°: $24 \times 2000 \times 0{,}46 =$	+ 22,08 w
Erhitzung von 1 Ca auf 2000°: $40 \times 0{,}17 \times 2000 =$	+ 13,60
b) Bildungswärme von 1 CaO aus Ca und O	+ 132,00
	167,68 w
c) Bildungswärme von CO aus C und O, abzüglich dem Wärmeverbrauch für Erhitzung von CO auf 2500°: $29{,}0 - 2500 \times 0{,}00686 =$	— 11,85
Gesammtwärmebedarf	155,83 w
Dazu würde der Wärmeverlust des Ofens durch Strahlung mit 15 Proc. treten	23,37
Summe	179,20 w

Nach den Reactionsgleichungen:



$$CaO + 3\,C = CaC_2 + CO$$

und



$$CaC_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

entsprechen die 3 C einem Brennwerth von 2928 hw [1]) CO desgl. von 682 hw, so dass 2246 hw verfügbar wären. Wenn 1 k Carbid 24 Stundenpferd. erfordert, so sind für 64 k Carbid 154 Stundenpferd., ent-

1) Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, Vieweg) S. 409.

sprechend 978 hw, verwendet. Somit 2246 + 978 = 3224 hw. 1 Mol. Acetylen hat einen Brennwerth von 3157 hw. Lässt man nun die Wärmevorgänge bei der Bildung von Calciumhydrat ausser Betracht (was hier wohl zulässig ist, da sowohl CaO als auch CaC_2 mit Wasser $Ca(OH)_2$ geben), so hätte Wyatt die volle theoretische Ausbeute bekommen. Da aber das Kohlenoxyd mit 1500 bis 2000° entweicht und Kalk und Kohle auf diese Temperatur erhitzt werden müssen, so erscheinen die Willson'schen Angaben offenbar als viel zu günstig.

Bildungswärme des Calciumcarbids. Nach De Forcrand (C. r. 120, 682) ergab die thermochemische Untersuchung: C_2 (Diamant) + Ca (fest) = C_2Ca (fest) — 7,25 Cal. C_2 (amorph) + Ca (fest) = C_2Ca (fest) — 0,65 Cal. (d. h. 650 w für 64 k CaC_2).

Ueber den Wärmebedarf für Calciumcarbid macht H. v. Perger (Gastechn. 24, 77) u. a. folgende Angaben:

Derselbe hat im Vereine mit Prof. J. Klaudy aus den Wärmeenergien, welche bei der chemischen Bindung frei, bei der Zersetzung gebunden werden, nach dem stattfindenden chemischen Processe: CaO + C_3 = CaC_2 + CO die theoretisch nöthige Wärmeenergie berechnet und gefunden, dass, wenn Kohle mit 7000 w Energie zu Grunde gelegt wird, in 12 Stunden 178 elektrische Pferdekräfte nöthig wären, welche in der Maschine, in Rücksicht auf eine Kraftausbeute von nur 80 Proc. in der Dynamomaschine 214 Pf. nöthig machen. Die Rechnung erwies, dass die Angaben Willson's und Frank's der Theorie so nahe kommen, dass wohl mehr Kraft nöthig sein dürfte. Eine weitere Berechnung, welche Klaudy durchführte, zeigt, dass die Stromwirkung keine elektrolytische, sondern nur eine thermische sei, da im ersteren Falle 14140 Watt für 12 Stunden genügend wären (20 Pf.), während die zehnfache Kraft nöthig ist. Sowie der Calciumcarbid-Process wurde auch die Umsetzung des Carbids in Acetylen und Kalkhydrat berechnet und die Wärmetönung für 26 Acetylen zu + 12400 w gefunden; die gleiche Menge Gas entwickelt bei der Verbrennung 310000 w. Die Kohle, welche zur Erzeugung dieser Acetylenmenge nöthig ist, lieferte aber bei der Verbrennung etwa 6mal so viel Wärme, so dass nur 17,7 Proc. der Kohlenenergie sich wieder im Acetylen finden. Da 87000 w nöthig waren, um das Carbid zu erzeugen, diese aber aus der Kohle stammen (1 k = 7000 w), letztere erst verbrannt, zur Dampfbildung benutzt, die Energie in mechanische Arbeit umsetzt und in der Dynamomaschine als elektrische Energie zur Geltung gelangt, mithin nur etwa $^1/_{20}$ der Kohlenenergie ausgenutzt wird, so sind bei 8 Proc. Ausnutzung für 1000 k Calciumcarbid theoretisch 2500 k Kohle nöthig, wie schon früher erwähnt wurde.

Elektrolytische Concentration von Schwefelsäure. St. C. Peuchen und P. Clarke (D. R. P. Nr. 83526) wollen dadurch eine völlige Ausnutzung des Stromes erreichen, dass der Apparat (Fig. 52) aus einer geneigten Elektrode *H* besteht, in welche die zweite Elektrode *I* isolirt eingesetzt ist. Die Flüssigkeit läuft ununterbrochen die Rinne *H* herab und wird dabei gleichzeitig erhitzt und elektrolysirt. Da alle Theilchen der Flüssigkeit nacheinander eine Zeit lang mit den Elektroden in Berührung kommen, so soll die Elektrolyse eine äusserst gleichmässige sein. Da ferner die sich

Fig. 52.

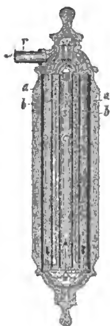


hierbei an den Elektroden ausscheidenden Gasbläschen theils durch die Reibung des Elektrolyten, theils durch die geneigte Lage der Elektrodenflächen leicht abgelöst werden und emporsteigen, so ist der innere Widerstand der Vorrichtung an allen Stellen ein sehr geringer und vor Allem gleichmässiger und constanter. Diese Wirkung soll noch durch den Umstand erhöht werden, dass die Elektrode *H* ihre Längsausdehnung in der Richtung des Flüssigkeitsstromes besitzt. Die ausgeschiedenen Gasbläschen gelangen daher nach Durchziehen der sehr geringen Höhe der Rinne sofort in die freie Luft.

Verdampfverfahren für Erdöl u. dgl. von St. C. Peuchen und P. Clarke (D. R. P. Nr. 82 235). Eine in Erdöl schwimmende Kohlenplatte wird elektrisch erhitzt (Z. angew. 1895, *480).

Elektrische Wasserheizvorrichtung von P. Stotz (D. R. P. Nr. 80 483). In dem erforderlichenfalls mit einem Holzmantel bekleideten Cylinder *a* (Fig. 53) ist ein Heizcylinder *bc* mit glatten oder der Länge nach gerippten Heizflächen angeordnet. Dieser schliesst die isolirten Heizdrähte ein. Das zu erwärmende Wasser strömt durch ein Rohr *s* in den Ringraum zwischen Rohr *a* und Cylinder *bc*, gelangt durch den Verbindungsraum *z* in den Hohlraum des Heizcylinders und fliesst durch das Rohr *r* ab. Es bestreicht also auf diesem Wege den Heizcylinder *bc* auf der äusseren und auf der inneren Fläche, die Wärme möglichst vollkommen aufnehmend.

Fig. 53.



Elektrischer Heizkörper von Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 77 262) wird gebildet von auf eine Platte aufgeklebtem Metall- (z. B. Nickelin-) Papier, dessen Metallüberzug mit Längs- und Querschnitten derart versehen ist, dass dem elektrischen Strom ein sich über die ganze Fläche erstreckender Weg von gleichbleibendem geringen Querschnitt dargeboten wird. Gegebenenfalls kann das Nickelinpapier ohne Unterlage einer besonderen Platte auf die zu heizende Fläche (z. B. die Innenfläche einer hohlen Metallwalze) unmittelbar aufgeklebt werden.

Die Isolirung der Hitzdrähte erfolgt nach H. Helberger (D. R. P. Nr. 83 273) durch überschobene, möglichst dünnwandige Perlen. Dadurch soll die Wärmeübertragung eine so vollkommene werden, dass die Drähte nicht bis zur Rothglut erhitzt zu werden brauchen.

Elektrische Kochapparate von Helberger (Elektrot. 1895, 472) ergaben eine Nutzwirkung von 87,6 Proc., wie nachfolgende Zusammenstellung ergibt: s. Tabelle S. 301.

Versuche über elektrische Heizung ergaben, dass für 1 cbm Raum 50 Watt zur Beheizung nothwendig sind. Es kostet demnach die einstündige Beheizung eines Raumes von 30 cbm Inhalt, bei einem Strompreis von 2 Pf. die Hektowattstunde, 30 Pf. Es ist dies ein Preis, den nur die Wenigsten für Beheizung ihrer Räume ausgeben können.

G. Perthuis unterscheidet Oefen zur Erhitzung der Luft mit einem Wirkungsgrad = 1, Vorrichtungen zum Erwärmen von Flüssigkeiten, deren

Wasser	Temperatur		Zeit	Amp.	Volt	Watt-sec.	Wärmeeinh.		Proc.
k	Anfang	Ende	Sec.				zugeführt	gewonnen	
2,07	14°	98°	1500	5,05	108,2	820 000	196	174	88,4
2,00	14°	98°	1420	5,03	108,2	774 000	185	168	90,5
1,00	14°	98°	660	5,38	115,1	413 000	99	84	84,7
1,00	12°	98°	705	5,17	111,1	401 000	96	86	88,2
1,00	28°	98°	570	5,17	114,1	337 000	81	70	86,4

Wirkungsgrad er bei Anwendung von Gas zu 0,4, von Elektricität zu 0,9 annahm, und Kochvorrichtungen. Bei letzteren legte er dem Vergleich den Aufwand zum Kochen eines mittelgrossen Huhnes zu Grunde, welchen er auf 400 *l* Gas bez. 1 Kilowattstunde angibt. Wenn man diese Angaben als richtig annimmt, die in Berlin üblichen Preise, nämlich 10 Pf. für 1 cbm Gas, 16 Pf. für die Kilowattstunde, einsetzt und als Wärmewerth des Gases 5250 w rechnet, so ergibt sich (Z. Ingen. 1895, 1304) folgende Tabelle, aus der hervorgeht, dass für unsere Verhältnisse der elektrische Strom für Koch- und Heizzwecke viel zu theuer ist.

Art der Verwendung	Kosten der nutzbar gemachten Wärme in Pf.	
	des Gases	des elektr. Stromes
zur Heizung: 1000 w	1,9	18,5
zum Erhitzen von Flüssigkeiten: 1000 w . .	4,75	20,6
zum Kochen eines Huhnes	4	16

(Dass elektrische Heizung viel theurer sein muss als jede andere, wurde bereits im J. 1884, 1232 gezeigt.)

Elektrische Kochapparate. Crompton (Elektrot. 1895, 301) behauptet, dass in einem elektrischen Kochgefäss 0,45 *l* Wasser in 18 Minuten zum Kochen gebracht werden und zwar bei einem Stromverbrauch von 75 Wattstunden. Ein kleineres Kochgefäss arbeitet etwas wirthschaftlicher, indem 0,34 *l* in 12 Minuten mit Aufwendung von 51 Wattstunden elektrischer Arbeit zum Kochen gebracht waren. Der Arbeitsverbrauch ist also in den beiden Fällen 166 und 150 Wattstunden für 1 *l* Wasser. Da theoretisch eine Arbeit von rund 100 Wattstunden erforderlich, um 1 *l* Wasser von 15 auf 100° zu erwärmen, so liegt der Wirkungsgrad des Kochapparates zwischen 60 und 67 Proc. Der Verlust von 40 bez. 33 Proc. ist theilweise durch Wärmeausstrahlung und theilweise durch den Umstand bedingt, dass die Masse des Gefässes selbst beim Kochen auf 100° erhitzt werden muss. Nun ist aber, wie Crompton zugibt, die Verwendung elektrischer Herde zum Kochen von Flüssigkeiten verglichen mit direkter Feuerung viel ungünstiger als wie zum Backen oder Rösten. Der Herd ist luftdicht geschlossen und die Wärmeausstrahlung ist äusserst gering, sodass 90 Proc. der entwickelten Wärme wirklich den Nahrungsmitteln zugeführt werden. Nimmt man als Durchschnittsziffern an, dass 5 bis 6 Proc. von den in der Kohle enthaltenen Wärmeeinheiten in der Form von elektrischem Strom wirklich abgegeben werden, so haben wir einen Wirkungsgrad von 4,5 Proc. beim elektrischen Herd.

Zum theilweisen Härten von Stahlplatten wird nach Thomson Electric Welding Comp. (D. R. P. Nr. 82 192) das ganze Stück gehärtet, die weich zu machenden Stellen werden durch den elektrischen Strom erwärmt, worauf diese Stellen allmählich ab-

gekühlt werden, indem ihnen durch den Strom weitere Wärme in solchem Maasse zugeführt wird, dass die zugeführte Wärmemenge zu jeder Zeit beinahe, aber nicht ganz gleich ist der von dem umgebenden Metall absorbirten Wärmemenge.

Der Metallguss nach dem Slavianoff'schen Verfahren besteht nach A. Lohmann (Elektrot. 1895, *325) hauptsächlich in dem Aufgiessen von Metall, das mit Hilfe des elektrischen Stromes geschmolzen wird, auf die Oberfläche eines beliebigen Metallgegenstandes, wobei die betreffenden Theile mehr oder weniger mitschmelzen und sich mit dem aufgegossenen Metalle innig verbinden.

Härten von Sägeblättern. Nach J. Platt (D. R. P. Nr. 82 690) werden die Sägeblätter unterhalb des Spiegels einer nichtleitenden Flüssigkeit zwischen den Polen einer Elektricitätsquelle, von denen der eine nur die Zahnspitzen berührt, entlang bewegt, zum Zwecke, nur die Spitzen der Zähne zu erhitzen und darauf abzuschrecken.

Benutzung der Elektricität zum Blankglühen des Drahtes beschreibt H. Wedding (Stahleisen 1895, *195). — Elektrisches Glühschweissverfahren nach E. Dobson (das. S. *1089). — Elektrisch geheizter Löthkolben von R. Nieczoreck (D. R. P. Nr. 82 496).

Elektrischer Funkenzünder von M. Reuland (D. R. P. Nr. 81 069) ist gekennzeichnet durch ein rundes, aus Holz oder Papiermasse bestehendes Stäbchen, dessen die Leitungsdrähte aufnehmende Nuthen dadurch geschlossen werden, dass das Stäbchen durch eine Matrize gezogen wird.

Elektrische Gravirmaschine von C. Bruckner (D. R. P. Nr. 81 673).

Metallgewinnung.

Die elektrolytische Gewinnung von Aluminium (S. 203), Blei (S. 319), Chrom (S. 197), Gold (S. 257), Kobalt (S. 197), Kupfer (S. 213 bis 248), Mangan (S. 197), Magnesium (S. 203), Nickel (S. 196), Silber (S. 221 und 330), Titan (S. 200) wurden bereits eingehend beschrieben.

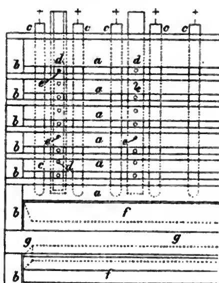
Wirkung des elektrischen Stromes auf geschmolzene Schwefelmetalle. J. Garnier (C. r. 120, 184) setzte geschmolzenen Nickelstein zwischen Kohlenelektroden der Wirkung des Stromes aus. Die Analyse des verwendeten Steines (I), der Masse an der Anode (II), an der Kathode (II) und des Durchschnitts (IV) ergab:

	I	II	III	IV
Schwefel	21,10	16,60	4,70	10,65
Eisen	33,30	35,40	49,10	42,30
Nickel	16,30	5,13	19,10	12,14
Kupfer	29,00	39,90	26,13	33,02

Der mit Metallen verbundene Schwefel verschwindet demnach allmählich, wenn durch die geschmolzenen Schwefelmetalle unter Luftabschluss der elektrische Strom hindurchgeht und die Elektroden, wenigstens die Anode, aus Kohle bestehen; es bildet sich Schwefelkohlenstoff. Durchzieht der elektrische Strom ein geschmolzenes Gemisch von Schwefelmetallen unter Luftabschluss, so bleibt die Masse homogen in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit, die allmählich zunimmt in dem Maasse, wie der Schwefel verschwindet. Die verbleibenden Metalle und der Schwefel gruppiren sich derart, dass jeder Elementarabschnitt des Stromleiters die gleiche Leitfähigkeit besitzt. Kupfer also, welches eine grössere Leitfähigkeit besitzt als Eisen oder Nickel, hält mehr Schwefel zurück, als die letzteren Metalle, so dass der Schwefel das Gleichgewicht in Beziehung auf die Leitfähigkeit herstellt.

Anode für elektrolytische Verarbeitung von Erzen besteht nach W. Günther (D. R. P. Nr. 78 564) aus zwei Reihen jalousieartig übereinander liegender, nicht leitender Platten oder Bretter *a* (Fig. 54), welche an ihren Enden in einem Gestell von ebenfalls nicht leitendem Material *b* befestigt sind. Zahl, Neigung und Breite der innen tiefer liegenden Platten hängt von dem Böschungswinkel des Erzes in der Flüssigkeit ab, d. h. sie werden so bemessen, dass ein Ueberfallen der Körner nicht stattfindet. Der Stromzufluss erfolgt durch Kohlenstäbe *c*, welche zwischen den Jalousien senkrecht hängen; zwischen mehreren dieser Kohlenstäbe liegt jedesmal eine Röhre *d*, welche mit seitlichen Oeffnungen *e* versehen ist; mit einem höher liegenden Behälter verbunden, führen dieselben die an der Kathode abfliessende Lauge, nachdem sie gehoben, bei der Anode wieder in den Process zurück. In Folge der Leitungsfähigkeit des zu elektrolysirenden Materials wird die ganze Erzschicht mehr oder weniger selbst zur Anode, und es treten deshalb dieselben Reactionen auf wie an löslichen Anoden, d. h. die Gelegenheit des Anions, Metall zu lösen, und in Folge dessen geringe Spannung im Bade; andererseits findet eine Regeneration der Lauge und ein Auslaugen des Erzes im Bade selbst statt. Eine Anode genügt für zwei Kathoden. Nach unten erfolgt der Abschluss durch einen Schieber oder eine um die Achse *g* drehbare Walze *f*, welche mit Längsnuthen versehen ist und ein gleichmässiges Entfernen gestattet.

Fig. 54.



Die rotirende Elektrode von H. A. House und R. Symon (D. R. P. Nr. 79 905) dient zum Feinen von Metallen, besonders Silber, durch Elektrolyse und hat den Zweck, aus dem unreinen Metall das Silber in reinem Zustande abzuscheiden und dabei auch die anderen

Metalle in billigerer und zweckmässigerer Weise, als dies bisher möglich war, zu gewinnen. Die Vorrichtung besteht aus einem Bottich mit drehbarer Welle, auf welcher eine oder mehrere Kathoden, sowie eine oder mehrere Anoden des unreinen, zu feinenden Metalles angebracht sind. Die Kathoden, auf denen das Metall niedergeschlagen wird, erhalten die Form von Scheibensegmenten oder Scheiben, die durch einen isolirenden Träger gehalten werden und abwechselnd mit dem Stromkreise verbunden werden, während sie sich in der Lösung befinden, und während sie sich ausserhalb der Lösung bewegen, aus dem Stromkreise ausgeschaltet werden. Auch die aus dem unreinen Metalle bestehenden Anoden werden durch geeignete Träger gehalten und können in der Form ringförmiger Scheiben oder in Segmenten gegossen werden, welche an diesem Träger befestigt sind und eine ähnliche Ein- und Ausschaltung zulassen. Unter jedem Elektrodenträger ist ein poröser Behälter, z. B. ein Gewebesack vorgesehen, welcher zur Aufnahme der Verunreinigungen oder Metalltheilchen dient, die von den Elektroden abfallen; unter allen Trägern ist ein noch grösserer Sack oder Behälter angebracht. Es sind Einrichtungen vorgesehen, um die Elektroden und die Säcke und den Behälter unter denselben erforderlichenfalls zu heben. Oberhalb der Lösung sind Bürsten angebracht, welche über die Anoden streichen, um alle Gasblasen oder Unreinigkeiten von denselben zu entfernen, ebenso sind Abstreicher vorgesehen, welche von den Kathoden die abgelagerte Metallschicht abnehmen und in einen geeigneten Behälter fördern. — In einem Bottich *A* (Fig. 55 u. 56) ist in Lagern A^1 eine mit Riemscheibe B^1 versehene Welle *B* gelagert. Die Lager sind zweckmässig offen oder doch so eingerichtet, dass

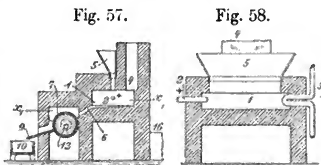
Fig. 55.

Fig. 56.

die Welle *B* schnell von dem Behälter *A* abgenommen werden kann. Auf der Welle *B* sind ein oder mehrere Paar Elektrodenträger vorgesehen, die zweckmässig aus Scheibenkörpern oder runden Rahmen *CD* aus isolirendem Stoff mit Naben *E* aus Metall bestehen, die von der Welle wiederum isolirt und in drei oder mehr isolirte Segmente getheilt sind. Die Elektroden erhalten die Form von Scheibenabschnitten und werden in Aussparungen an der Seite der Träger eingelegt oder in anderer zweckmässiger Weise in Berührung mit den Nabensegmenten befestigt. — Die Kathoden *F* sind zweckmässig Platten aus Kupfer mit versilberten Flächen, während die Anoden *G* aus dem unreinen, zu feinenden Metall durch Giessen in

geeigneten Formen hergestellt werden. Unter jedem Elektrodenträger hängt ein Sack aus Canevas oder ein anderer poröser Behälter, und unter diesen Säcken ist ein grosser Sack oder Behälter *K* desselben Stoffes vorgesehen. An den Kanten des Bottichs sind Arme *L L*[1] aus leitendem Stoff angebracht, welche in Contactplatten oder Bürsten auslaufen, die auf den segmentalen Naben oder Commutatoren *E* aufliegen; für jedes dieser Nabenstücke ist eine derartige Bürste vorgesehen. Bürsten *M* aus feinen, biegsamen Drähten sind in geeigneter Weise über der Lösung in dem Bottich angebracht und laufen auf den Flächen der Anoden entlang; *N* sind Schaber, Abstreicher oder Blätter, die ebenfalls über der Lösung an den Seiten des Bottichs oder dgl. befestigt sind und gegen die Kathodenflächen anliegen. Unter diesen Abstreichern sind Tröge *O* angeordnet, die gelocht oder aus feiner Drahtgaze hergestellt sind und zu Kästen oder Vorlagen *P* führen. Die Anodenbürsten *L* sind mit der positiven Klemme der Stromwelle durch Leitungen *a* und die anderen Bürsten an den negativen Pol durch Leitungen *b* angeschlossen. — Wenn die Welle *B* in Umdrehung gesetzt und der Strom angelassen wird, so geht derselbe von jedem Anodensegment in der Lösung zu dem gegenüberliegenden Kathodensegment, wobei die Elektrodensegmente ausserhalb der Lösung aus dem Stromkreise durch die Lage der Bürsten *L L*[1] gegen die Commutatoren *E* ausgeschaltet werden. Durch Anwendung einer geeigneten Lösung und durch entsprechende Regelung der Stromdichte wird das Silber an den Flächen der Kathodensegmente *F* in lockerer, schwammiger Form niedergeschlagen, so dass es durch die Abstreicher *N* abgestrichen wird und in den gelochten Trog *O* darunter fällt. Metalltheilchen, welche von den Anoden oder Kathoden entfernt werden, fallen in die Säcke unter den Elektroden und können wiedergewonnen werden, wenn die Elektroden und Säcke ausgehoben werden. In derselben Weise werden Metall- und andere Theilchen, welche in den Bottich fallen, von dem grösseren Sack aufgefangen. Die Isolirung der Elektrodensegmente, während dieselben ausserhalb der Lösung sind, vermindert die Gefahr von Stromverlusten und vermeidet die Nothwendigkeit der Isolirung der Abstreicher und Bürsten.

Gewinnung von Metallen auf elektrolytischem Wege. Nach Th. T. Oliver (D. R. P. Nr. 82 611) soll das Erz in der Schmelzkammer 1 (Fig. 57 u. 58) durch den zwischen den Polen 2 und 3 übertretenden Lichtbogen geschmolzen werden. Die Schmelzkammer ist mit Abzug 4, Beschickungsöffnung 5 und Abstich 6 versehen. Zur Regelung der Stromstärke ist ein Widerstandskasten vorgesehen. Die geschmolzene Masse fliesst auf den Metallkörper 7. Soll dieser zum Auffangen von elektrolytisch auf ihn niedergeschlagenem Silber oder


Fig. 57. Fig. 58.

Gold dienen, so wird er aus Aluminiumbronze hergestellt (95 Proc. Kupfer und 5 Proc. Aluminium); für andere Metalle wird er aus Aluminiumstahl (95 Proc. Stahl und 5 Proc. Aluminium) hergestellt (vgl. Z. angew. 1895, 564).

Zur elektrolytischen Verarbeitung von Legirungen und Erzen ändert A. Dietzel (D. R. P. Nr. 82 390) das Verfahren des Pat. 68 990 (J. 1893, 303) dahin, dass er, um die bequeme Einführung und Fortbewegung des Scheidegutes unter den Diaphragmen für die Verarbeitung grosser Massen von unedlen Hüttenproducten vollkommener zu gestalten, den Bädern in der Richtung der Firstlinie des umgekehrt dachförmigen Bodens eine möglichst langgestreckte Form gibt und die stromleitenden Unterlagen, auf welchen das Scheidegut ruht, mit Rollen auf Schienen setzt. Dadurch soll es ermöglicht werden, den von der Stromarbeit rückständigen Schlamm nach den Arbeitsöffnungen wagenweise abzufahren bez. das frische Scheidegut bequem durch dieselben einzuführen (Z. angew. 1895, 544).

Elektrolyse. A. Coehn (D. R. P. Nr. 79 237) will die an der Anode frei werdende, bisher meist unbenutzt gelassene Energie dadurch verwerthen, dass in denjenigen Bädern, deren Elektrolyt am positiven Pol Sauerstoff auftreten lässt (z. B. in Zinksulfatlösung), formirte Accumulatorplatten als Anoden benutzt werden. Dieselben bleiben in dem sich beständig durch Circulation erneuernden Bade, bis sie sich durch starke Sauerstoffentwickelung als hinreichend geladen erweisen. Die Stromstärke muss hierbei derartig geregelt werden, dass sich die für die Ladung der angewendeten Accumulatorplatten normale Stromstärke ergibt. Die für die Kathode als geeignet erkannte Stromdichte lässt sich dann leicht durch die Abmessung der Kathodenoberfläche erzielen. Vor den Bädern stehen Behälter mit verdünnter Schwefelsäure. Durch eine über den Bädern angebrachte Hebevorrichtung werden die geladenen Accumulatorplatten aus den Zinksulfatbädern in die Schwefelsäurebäder gehoben, wobei Spuren von anhaftendem Zinksulfat ohne Schädigung des weiteren Verfahrens daran belassen werden können. Den Accumulatorplatten gegenüber stehen aber nicht wieder Bleiplatten, sondern unveränderliche, z. B. solche aus Kohle. Die Spannung zweier Kohle-Schwefelsäure-Bleisuperoxyd-Elemente ist zur weiteren Zinksulfatzersetzung hinreichend, falls hierbei wieder als Anoden Accumulatorplatten verwendet werden; es handelt sich in jedem Falle nur darum, die gewünschte Stromstärke durch genügend grosse Oberflächen herzustellen. Es bietet angeblich keine Schwierigkeit, sich durch die Tagesarbeit bei der Zinkzersetzung ohne jedes Mehr an Kraftaufwand genügenden Strom für die Fortsetzung der Elektrolyse während der Nacht zu verschaffen.

Gewinnung von Zink und Chlor. Nach E. Matthes & Weber (D. R. P. Nr. 84 579) unterwirft man sulfidische Erze oder Erzrückstände mit der nöthigen Menge Chlornatrium der chlorirenden Röstung und versetzt die aus dem erzielten Röstgut erzeugte Lauge mit so viel

Chlorcalciumlauge, als zur Umwandlung der bei der Röstung entstandenen und in die Röstlauge übergegangenen Schwefelsäure in Calciumsulfat nothwendig ist. Hierdurch wird das in der Röstlauge vorhandene Natriumsulfat wieder in Chlornatrium umgewandelt, welches mit dem Zinkchlorid in Lösung bleibt. Diese Lösung wird von dem gebildeten Calciumsulfatniederschlag in beliebiger Weise getrennt. Letzterer enthält das Calcium des eingeführten Chlorcalciums und den bei dem Röstprocess in Schwefelsäure umgewandelten Schwefel. Wegen seiner Reinheit kann dieses Calciumsulfat leicht (auch in gebranntem Zustande) verwerthet werden. Die das Zinkchlorid und Chlornatrium enthaltende Lauge wird zweckmässig mit Hilfe des Abdampfes der Maschine für den später zu verwendenden elektrolytischen Betrieb concentrirt, wobei zunächst die noch gelösten Spuren Calciumsulfat ausfallen und alsdann alles Chlornatrium in fester Form erhalten wird. Da dieses Chlornatrium wieder für den Röstprocess Verwendung findet, so ist es ohne Belang, wenn dasselbe noch etwas Zinkchlorid enthalten sollte. Die erzielte concentrirte Zinkchloridlauge wird zweckmässig unter Anwendung von Zinkkathoden und Kohlenanoden der Elektrolyse unterworfen. Das metallische Zink scheidet sich an den Kathoden, an den Anoden dagegen das Chlor ab; ersteres kann direct oder umgeschmolzen, letzteres als solches (z. B. in flüssiger Form) oder in seinen Verbindungen als Chlorkalk oder Chlorat in den Handel gebracht werden. Es wird meistens vorkommen, dass die verarbeiteten Erze oder Erzrückstände bez. die aus der chlorirenden Röstung herstammenden Laugen noch andere Metalle als Zink, so z. B. Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Silber, enthalten. Diese Metalle werden zweckmässig nach der Umwandlung sämmtlicher in die Röstlauge übergegangenen Sulfate (durch Zusatz von Chlorcalcium) in die entsprechenden Chloride vor der Verarbeitung der Lauge auf metallisches Zink und verwerthbares Chlor zunächst in beliebiger bez. bekannter Weise von diesen Metallen befreit. So kann etwa vorhandenes Silber ausgefällt, alsdann das Eisen in Form von Eisenhydrat etwa mit Hilfe von Calciumcarbonat und Luft abgeschieden und Kobalt, Mangan und Nickel durch Chlor oder Chlorkalk in Form ihrer Oxyde gewonnen werden. Enthält die Röstlauge Kupfer, so kann man letzteres mit Hilfe von Eisen ausfällen, wobei der Hauptantheil des Kupfers zuerst auf elektrolytischem Wege und dann der Rest erst durch metallisches Eisen beseitigt werden kann; das in Lösung gegangene Eisen lässt sich alsdann mit Calciumcarbonat und Luft als Hydrat abscheiden. Nachdem so die Laugen gereinigt sind, wird man durch Concentriren das Chlornatrium in für den Röstprocess verwendbarer fester Form und durch Elektrolyse verwerthbares Zinkmetall und verwerthbares Chlor gewinnen. Wird Kupfer durch Elektrolyse wenigstens zum Haupttheil beseitigt, so wird auch hierbei verwerthbares Chlor erhalten.

Reinigung von Zinksalzlösungen auf elektrolytischem Wege. Nach P. C. Choate (D. R. P. Nr. 80 032) wird eine reine elektrolytische Zinklösung dadurch hergestellt, dass man einen

elektrischen Strom durch eine unreine Lösung von Zinksalzen behufs Ausfällens der fällbaren Unreinigkeiten gehen lässt und die im Bade frei werdende Säure mit von seinen löslichen ausfällbaren Unreinigkeiten befreitem oxydirten Zinkrauche neutralisirt (Z. angew. 1895, 195; vgl. Amer. Pat. 512 361, 512 362).

Elektrolytische Zinkgewinnung. Das Meggener Kieslager an der Lenne enthält nach R. Hundt (Z. Geol. 1895, 158) hauptsächlich Schwefelkies und Zinkblende, untergeordnet Kupferkies, Buntkupfererz, Bleiglanz, Kalkspath, Dolomit, Braunspath, Quarz, Eisenvitriol und Eisenalaun. Der schwärzlich gefärbte derbe Schwefelkies, am Ausgehenden bis zu Teufen von 50 m in mulmigen, manganhaltigen Brauneisenstein umgewandelt, enthält vom:

	SO-Flügel	NW-Flügel
Fe	37,49	33,39
Zn	4,23	10,80
S	44,78	42,26
SO_3	0,66	0,74
MgO	0,20	0,50
CO_2	0,20	1,20
CaO	0,87	0,96
As	0,07	0,09
$SiO_2 + Al_2O_3$.	11,08	8,11
Pb	0,14	1,19
Cu	Spr.	0,03
Mn	„	0,13
Ni	„	0,01
Organisch . .	„	0,32
Ag	Sehr geringe Spur	
Au	„ „	„
P_2O_5	Spr.	Spr.
BaO	„	„
O	0,05	0,15

Bei dem durchschnittlich 8 Proc. betragenden Zinkgehalte der Erze hat man schon früher aus Abbränden besonders ausgehaltener blendereicher Haufwerke durch chlorirende Röstung und Auslaugung das erfolgende Zinksalz auf Zink nutzbar zu machen gesucht. In den letzten Jahren sind durch die Meggener Gruben auf der Germaniahütte zu Grevenbrück umfangreiche Versuche zur Extraction und elektrolytischen Fällung des Zinkes aus den Abbränden vorgenommen, welche bei dem erfolgten günstigen Resultate die Erbauung einer auf eine tägliche Verarbeitung von vorerst 30 t berechneten elektrolytischen Anstalt zu Duisburg (s. o.) zur Folge gehabt haben.

Elektrolytische Gewinnung von Zink aus seinen Salzlösungen war nach O. Lindemann (D. R. P. Nr. 81 640) bislang mit Schwierigkeiten verbunden; man erhielt in der Regel nur zu Anfang der Versuche eine feste, zusammenhängende, aber äusserst dünne Metallschicht an der Elektrode, während die späteren Niederschläge meist locker und dunkel gefärbt waren, oder bei grosser Stromdichte auch wohl bleibaumähnliche, dendritische Auswüchse bildeten, in welcher

Form das Metall für technische Zwecke keine Verwendung finden konnte. Eine concentrirte, wässrige Zinkvitriollösung von 37 bis 38° B., entsprechend 50 Proc. $ZnSO_4 + 7$ aq., welche keine durch metallisches Zink fällbaren Metalle enthalten darf bez. von diesen zuvor befreit werden muss, wird in einem mit Blei ausgekleideten Holzgefäss, das später auch als Zersetzungszelle dienen kann, zunächst mit Schwefelwasserstoff gründlich gesättigt, wodurch ein beträchtlicher weisser Niederschlag von Schwefelzink entsteht, welcher sich nach einiger Zeit zu Boden setzt. Sobald das Volumen dieses Niederschlages sich nicht mehr merklich verändert und etwa $^1/_4$ bis $^1/_3$ vom Rauminhalte des Behälters einnimmt, hebert man die über demselben befindliche saure Lauge ab und neutralisirt sie später auf bekannte Weise mit zinkoxydhaltigen Nebenproducten aus dem Schmelzhüttenprocess, wie zinkische Ofenansätze (Ofengalmei) oder Flugstaub. Hierbei ist nicht ausser Acht zu lassen, dass schädliche Bestandtheile von der Lauge aufgenommen werden können, welche vor dem Gebrauch durch Zink wieder zu entfernen sind; denn von der Reinheit der Zinksulfatlauge ist auch die Reinheit des elektrolytischen Productes abhängig. Geringe Mengen von Eisen-, Mangan-, Nickel- und Kobaltvitriol wirken jedoch bei der Elektrolyse nicht nachtheilig und sind ohne Einfluss auf die Qualität des Zinks. — Auf den Schwefelzinkniederschlag in der Zelle bringt man nun neutrale Zinkvitriollösung von obiger Concentration, welche immer in genügender Menge vorhanden sein muss, und vertheilt den Niederschlag durch Umrühren gleichmässig in der Flüssigkeit. Alsdann hängt man in das so vorbereitete Bad die aus gewalztem Raffinatblei zugeschnittenen Elektroden. Dieselben sind mit schmalen, bandförmigen Bleistreifen versehen, um sie mit der Stromleitung in Contact bringen zu können. Die Anoden sind aus stärkerem, etwa 4 mm dickem Blei hergestellt und mit dem positiven Pol der Dynamomaschine leitend verbunden; ihre Entfernung von einander beträgt 10 cm. In den Zwischenräumen, möglichst gleich weit von jeder Anode entfernt, hängen die aus schwächerem Blei hergestellten, mit dem negativen Pol der Maschine in Contact gebrachten Kathoden, deren Ränder vor dem Einhängen zweckmässig mit Asphaltlack bestrichen sind, um den Zinkniederschlag, nachdem derselbe eine Stärke von 1 bis 1,5 mm erreicht hat, bequemer abnehmen zu können. Später werden die Bleikathoden durch die elektrolytischen, an den Rändern gleichmässig beschnittenen Zinkniederschläge ersetzt. Während der Elektrolyse muss der Niederschlag im Bade bisweilen aufgewirbelt werden, was am besten durch Circulation der Lauge zu erreichen ist; denn die gute Beschaffenheit der Zinkausscheidungen wird vorzugsweise bedingt von dem im Elektrolyt suspendirten Schwefelzink. — Die Anoden werden allmählich an der Oberfläche in Bleisuperoxyd verwandelt, welches von selbst abblättern würde, wenn man es nicht vorzieht, sie von Zeit zu Zeit aus dem Bade zu nehmen, mit Wasser abzuspülen und von der dunklen lockeren Oxydschicht zu befreien, eventuell sie durch neue Bleiplatten zu ersetzen. — Das in der Lauge fein ver-

theilte Schwefelzink bewirkt, dass sich das Zink in tadelloser, fester Form niederschlägt; es verhindert jedoch nicht, dass während des elektrolytischen Processes der Gehalt des Bades an freier Schwefelsäure beständig zunimmt, bis schliesslich eine Grenze erreicht ist, bei welcher kein Zink mehr ausgeschieden wird, weil durch den in der Zelle auftretenden Polarisationsstrom die Wirkung des Hauptstromes geschwächt wird. Dieser Punkt trat ein, als das Bad im Liter 55 bis 56 g freie Säure (H_2SO_4) enthielt, und zwar bei einer Stromdichte von 108,5 Amp. auf 1 qm Kathodenfläche. Bevor diese äusserste Grenze jedoch erreicht ist, nimmt man sämmtliche Kathoden aus dem Bade und bringt sie unter Wasser, um sie von der Lauge und anhängendem Schwefelzink zu reinigen. — Die saure Lauge lässt man zum Absetzen des Niederschlages in einen Klärbehälter fliessen, beschickt die Zelle wieder mit neutraler Zinksulfatlösung und Schwefelzink und lässt bei eingehängten Elektroden den Strom auf's Neue wirken. — Nach und nach erleidet auch das Schwefelzink im Bade in Folge der Einwirkung der frei gewordenen Säure eine Zersetzung, ohne dass dabei jedoch nennenswerthe Mengen von Schwefelwasserstoff in die Luft entweichen, welche die Gesundheit der Arbeiter schädigen könnten. Der Niederschlag verändert zunächst seine physikalischen Eigenschaften, er nimmt eine gelbliche Färbung an, wird dichter und schwerer und setzt sich in Folge dessen auch rascher zu Boden. Bei fortgesetzter Elektrolyse wird schliesslich alles Schwefelzink verbraucht unter Zurücklassung einer schmutzig gelb gefärbten Schicht von Schwefel auf der Oberfläche des Bades. — Das Auftreten des Schwefels erklärt sich aus dem Umstande, dass bei der Elektrolyse mit unlöslichen Anoden an diesen stets ozonisirter Sauerstoff auftritt, welcher zum Theil das Blei der Anode oberflächlich in Superoxyd verwandelt, zum Theil auf den aus der Zersetzung des Schwefelzinks hervorgehenden Schwefelwasserstoff wirkt und Schwefel abscheidet. Man muss daher dem Bade von Zeit zu Zeit frisches Schwefelzink zusetzen oder kann auch den elektrischen Strom auf die anfangs schwach saure Zinkvitriollösung nur so lange wirken lassen, als der Widerstandsfähigkeit des Schwefelzinks gegenüber der in der Lauge frei werdenden Säure entspricht. Für diese ergibt sich ein Anhaltspunkt bei der Darstellung des Niederschlages durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine 50proc. Zinksulfatlösung. Die Fällung hört auf, wenn in der abfiltrirten Flüssigkeit etwa 18 g freie Säure im Liter enthalten sind; dieselben entsprechen aber rund 12 g Zink, mithin wird man aus 1 cbm neutraler, mit Schwefelzink gemengter Lauge dieselbe Anzahl Kilogramm Zink durch Elektrolyse gewinnen können, bevor man nöthig hat, die Lauge zu wechseln. Setzt man aber den Process weiter fort, so lässt sich — allerdings auf Kosten des beigemengten Schwefelzinks — aus 1 cbm neutraler Lauge mindestens die dreifache Menge Metall reduciren, da nach Obigem die äusserste Grenze der Acidität erst bei 56 g im Liter erreicht ist. Entscheidet man sich für das letztere, so ist es nöthig, immer einen genügenden Vorrath von Schwefelzink zu haben, zu dessen

Darstellung man auch schwächere Laugen verwenden kann, wie solche durch Nachlaugung zinkarmer Rückstände erfolgen, nur müssen dieselben ebenfalls durch Behandlung mit metallischem Zink von etwa darin enthaltenen schädlichen Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe zuvor gereinigt werden. — Bezüglich der Reinheit des elektrolytischen Products wird bemerkt, dass durch die chemische Analyse ausser Spuren von anhaftendem Schwefelzink, dessen Fernhaltung durch gründliches Bürsten und Abspülen der Platten zu ermöglichen sein wird, keine fremden Bestandtheile darin nachgewiesen werden konnten.

Herstellung von reinem Zink. Nach den umfassenden Versuchen von F. Mylius und O. Fromm (Ber. deutsch. 1895, 1563) kann man bei Untersuchung von Zink vom Arsen absehen, da es leicht ist, ein Zink zu erhalten, welches in 1 k weniger als 1 mg Arsen enthält. Sie empfehlen dagegen die Umsetzung mit Zinksulfid, z. B.:



$$ZnS + PbCl_2 = ZnCl_2 + PbS.$$

100 g Zink werden im Kolben mit 200 cc Wasser und allmählich mit der zur Lösung nöthigen Menge Salpetersäure übergossen. Die entstandene Lösung wird mit Ammoniak übersättigt, so dass das anfangs gefällte Zinkhydrat zur Auflösung gelangt. Die Lösung, welche alles Eisen als Oxydhydrat suspendirt enthält, wird mit Wasser zu etwa 2 *l* aufgefüllt und dann unter Umschwenken mit kleinen Portionen einer stark verdünnten Schwefelammoniumlösung so lange versetzt, bis der erneut ausfallende Niederschlag rein weiss erscheint. Die Mischung wird dann auf etwa 80° erwärmt und nach freiwilliger Klärung filtrirt. Das Filtrat muss auf erneuten Zusatz von Schwefelammonium einen rein weissen Niederschlag ergeben, in welchem kein Cadmium mehr nachweisbar ist. Den Niederschlag löst man auf dem Filter in verdünnter Salzsäure, dampft die Lösung mit Schwefelsäure ein und bringt durch passenden Zusatz von Wasser und Alkohol das Bleisulfat zur Abscheidung. Das Filtrat wird durch Erwärmen vom Alkohol befreit und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei man die Säure mit Ammoniak vorsichtig soweit abstumpft, dass das Cadmium als Sulfid gefällt wird. Um mitgefälltes Zinksulfid zu entfernen, ist es nöthig, den Niederschlag nochmals aufzulösen und die Fällung in ähnlicher Weise zu wiederholen. Der Niederschlag wird endlich in Salzsäure gelöst, mit Schwefelsäure eingedampft und nach gelindem Glühen als Cadmiumsulfat gewogen. Aus dem sauren Filtrat vom Cadmiumsulfid bringt man nach der Fortschaffung des Schwefelwasserstoffs und der Oxydation das Eisen durch Fällen mit Ammoniak zur Abscheidung; auch dieser Niederschlag enthält immer Zink, welches man durch eine Wiederholung des Fällungsprocesses beseitigen muss. Man vermag mit Hilfe dieses Verfahrens noch den $^1/_{400000}$ Theil des Zinks an Blei oder Cadmium aufzufinden. Auch Silber, Kupfer, Quecksilber Wismuth u. s. w. würden sich dadurch vom Zink trennen lassen, während Arsen, Antimon, Zinn u. s. w. nach anderen Methoden bestimmt werden müssen. Das Eisen lässt sich durch die sehr empfindliche Rhodanreaction noch in

millionenfacher Verdünnung im Zink nachweisen. — Positive Metalle wie Aluminium, Magnesium, Natrium u. s. w. sind im Zink kaum spurenweise enthalten. Zu ihrem Nachweis würde es zweckmässig sein, das Metall in schwach ameisensaurer Lösung elektrolytisch zu einer Quecksilberkathode wandern zu lassen; die Leichtmetalle befinden sich dann in der Lösung, welche nur wenig Zink enthält. — Eine Anzahl gereinigter Zinksorten des Handels enthielten auf 100 000 Th. Zink:

	Blei	Cadmium	Eisen
Zink II von Kahlbaum	72	111	15
Zink I von Kahlbaum	30	58	11
Besonders reines Zink von Kahlbaum (erste Sendung)	5	23	2
Dasselbe (zweite Sendung)	5	16	1,4
Reines Zink von Schuchardt	(10)	(18)	(2)
Zincum purissimum von Trommsdorff . .	21 (25)	5 (5)	36 (28)
Zinc. metall. absol. chem. rein von E. Merck	11	99	4
Elektrolytisches Zink aus der Technik . .	58	39	17

Die eingeklammerten Zahlenwerthe wurden nach dem elektrolytischen Verfahren gefunden.

Reinigung von Zinkpräparaten. Schmelzprocesse und Destillation haben bisher zu keiner vollständigen Reinigung des Zinks geführt. Die Destillation ist zwar ein unentbehrliches Hilfsmittel für die Reinigung, aber sie kann nur zur Entfernung der nicht flüchtigen Metalle wie des Eisens (Mangan, Platin u. s. w.) dienen, während Blei und Cadmium in das Destillat mit übergehen. Umgekehrt verhält sich der Krystallisationsprocess. Es wurde verunreinigtes Zink aus dem Schmelzfluss bis zur breiartigen Beschaffenheit abkühlen gelassen und die Krystalle mit Hilfe eines erwärmten Glastrichters durch Absaugen von der Mutterlauge befreit. Die Krystallisation wurde mehrfach wiederholt. Es ergab sich für Blei und Cadmium:

	Bleigehalt Proc.	Cadmiumgehalt Proc.
Ausgangsmaterial . . .	0,67	1,27
I. Mutterlauge	0,90	1,7
I. Krystallisation . .	0,47	0,83
II. " . .	0,23	0,65
III. " . .	0,19	0,54
IV. " . .	0,13	0,36
V. " . .	0,09	—
VI. " . .	0,02	—

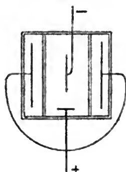
Demnach wird die Zinkmasse durch Umkrystallisiren immer reiner; die sich ausscheidenden Zinkkrystalle sind wahrscheinlich frei von Blei und Cadmium. Für das Eisen ergab sich dagegen, dass die aus dem Schmelzfluss des unreinen Zinks auftretenden Krystalle stark eisenhaltig sind, und dass sich der Eisengehalt der Masse um so mehr erhöht, je öfter dieselbe umkrystallisirt wird.

	Eisengehalt Proc.
Ausgangsmaterial	0,92
I. Mutterlauge	0,14
II. Krystallisation	1,34
III „	3,2

Die Reinigung des Zinks durch Krystallisation scheitert also an der grossen Verwandtschaft des Eisens zum Zink und ausserdem an dem Mangel eines Mittels zum Auswaschen der Mutterlauge. — Die Reinigung des Zinks auf nassem Wege ist nur durchführbar unter Mitwirkung der Elektrolyse. Dieselbe erlaubt die Gewinnung von gereinigtem Zink 1. durch Abscheidung des Metalls aus gereinigten Lösungen mit unlöslichen Anoden; 2. durch elektrolytische Raffination unter Anwendung von löslichen Anoden aus Zink. In jedem Falle bedarf es einer reinen Zinklösung. Auch das beste Zinksulfat des Handels enthält, wie das Metall, stets kleine Mengen von Blei und Cadmium, bisweilen Eisen und Spuren von Mangan. Kleine Verunreinigungen mit positiven Metallen kommen bei der Elektrolyse kaum störend in Betracht. Das Eisen wird am bequemsten entfernt durch Behandlung mit etwas Zinkoxyd unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd; nach dem Erwärmen der Mischung erhält man ein eisenfreies Filtrat. Hinsichtlich der Entfernung anderer Verunreinigungen wurde durch umfangreiche Versuche Folgendes festgestellt: Zu gereinigtem Zinksulfat gelangt man: 1. durch Umkrystallisiren von Zinksulfat mit Hilfe von verdünntem Alkohol; 2. durch Auflösen von gereinigtem Zinkoxyd in Schwefelsäure; 3. durch Zersetzung von Zinkäthyl mit Schwefelsäure; 4. durch elektrolytische Reinigung einer Lösung von Zinksulfat unter Anwendung von Platinelektroden und eines schwachen Stromes, wobei die entstehende Säure durch Zinkoxyd zu neutralisiren ist. — An der Kathode scheiden sich die durch Zink fällbaren Metalle, Blei, Cadmium, Eisen u. s. w., an der Anode Bleisuperoxyd und Eisenoxyd ab. — 5. Durch Behandlung von Zinksulfatlösung mit gereinigtem Zink; 6. durch Behandlung von möglichst reinem porösen Zink mit zur Lösung unzureichenden Mengen verdünnter Schwefelsäure. Die zuletzt genannte Methode liefert das reinste Zinksulfat. — Zur Herstellung von Zinkoxyd empfiehlt es sich, ammoniakalische Zinknitratlösung durch Schwefelwasserstoff zu reinigen und die Lösung mit heissem Wasser in Reaction zu setzen. Der entstandene gelblich-weisse Niederschlag erfährt bei dem Glühen einen Gewichtsverlust von kaum 2 Proc. Wenn man Kathoden aus Zinkblech und Anoden aus Platin benutzt, ist die Abscheidung des Zinks aus der gereinigten Sulfatlösung leicht durchführbar. Die freiwerdende Säure wird zweckmässig neutralisirt durch Zufluss von Ammoniak unter Anwendung eines Rührwerks, welches den anfangs entstehenden Hydratniederschlag in der Lösung vertheilt. Die Mischung, welche immer ärmer an Zink und reicher an Ammoniak und Wasser wird, enthält das Doppelsalz $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 + 6H_2O$. Man kann leicht 90 Proc. des im Zinksulfat enthaltenen Zinks in Form glänzend-weisser zusammenhängender

Schichten gewinnen; die letzten Portionen des Metalls haben eine lockere Beschaffenheit. — Wenn man die Neutralisation der Säure durch Zumischen von Zinkoxyd vornimmt, so wirkt das Zinksulfat nur durch Hergabe seiner Ionen als Träger der Elektricität, und man gewinnt das Zink wesentlich aus dem Neutralisationsmittel: $ZnO = Zn + O$. Die technische Verarbeitung der Zinkerze auf dem Wege der Elektrolyse ist meist nach diesem Princip versucht worden. Hier diente ein mit 40proc. Zinksulfatlösung gefüllter Glastrog, welcher durch Seidendiaphragmen in drei schmale Kammern getheilt war; der mittlere Raum enthielt die Kathode aus Zinkblech; in jedem der seitlichen Räume befand sich eine Anode aus Platinblech und ausserdem eine beliebig grosse Menge von Zinkoxyd; dasselbe wurde durch ein Rührwerk fortwährend in der sauren Flüssigkeit umhergewirbelt. In dem Maasse, als das Oxyd aufgelöst wird, muss frisches Material nachgefüllt werden. Die Stromdichte betrug 1 bis 2 Amp. auf 1 qdm Kathodenfläche. Es ist sehr bemerkenswerth, dass das Zink sich nur dann als eine compacte Schicht abscheidet, wenn die Sulfatlösung ein wenig sauer gehalten wird. Gelegenheit ist dazu gegeben, wenn sich auch in der Kathodenabtheilung eine kleine Anode aus Platinblech befindet entsprechend der Fig. 59. Als Rührwerk wurde eine kleine, durch eine Wasserstrahlpumpe getriebene Vorrichtung verwendet, welche auf dem intermittirenden Aufsaugen und Niederfallen einer Flüssigkeitssäule beruht. Dieselbe Vorrichtung erlaubte auch, die Kathode, an welcher bekanntlich starke Verdünnung eintritt, fortwährend mit der concentrirten Sulfatlösung zu bespülen. Das aus Zinksulfat oder Zinkoxyd elektrolytisch gewonnene Zink sollte hinsichtlich seiner Reinheit den angewandten Präparaten völlig entsprechen. In der That ist sein Gehalt an Eisen, Blei und Cadmium unmerklich klein. Dennoch darf man das Metall nicht als rein betrachten.

Fig. 59.



Während galvanoplastisches Zink nach De la Rive (Bibl. univ. 43, 391) in verdünnter Schwefelsäure unlöslich sein soll, entwickelt das hier erhaltene Präparat damit stürmisch Wasserstoff. Die nachweisbare Ursache davon ist ein merklicher Gehalt des Metalls an Platin, welches aus den Anoden stammt. Löst man das Metall vorsichtig in verdünnter Salpetersäure auf, so bleibt das Platin zurück; 80 g elektrolytisches Zink hinterliessen dabei 1 mg Platin. Je grösser die Stromdichte an der Anode ist, um so mehr Platin scheint zur Kathode zu wandern. In den aus ammoniakalischer Lösung mit grosser Stromdichte (6 bis 8 Amp. auf 1 qdm) fällbaren glänzenden Zinkblättchen ist der Gehalt an Platin besonders hoch, geht aber wohl kaum über $^1/_{100}$ Proc. hinaus.

Elektrolytische Raffination des Zinks mit löslichen Anoden. Für den Process der Reinigung des Zinks nach dem Princip der Uebertragung sind offenbar ausschliesslich die Vorgänge

an der Anode maassgebend. Dieselbe besteht aus unreinem Zink; es muss aber bemerkt werden, dass darin die Menge der Verunreinigungen gering sein muss, wenn der Process durchführbar sein soll. Geht namentlich der Eisengehalt über Spuren hinaus, so ist das Oxydationsbestreben der Anode so gross, dass dieselbe in kurzer Zeit zu Pulver zerfällt. Hier werden die Anoden aus den besprochenen Zinksorten hergestellt. Auch bei diesen ist eine sekundäre Zersetzung des Wassers unvermeidlich; es treten stets Wasserstoffblasen und Oxyde an der Anode auf, jedoch in so geringem Maasse, dass der Betrieb darunter nicht leidet. — Bei der Elektrolyse werden die reinen Zinkkrystalle der Anode aufgelöst, während die Verunreinigungen zurückbleiben; es sind die zwischen den Zinkkrystallen liegenden Lamellen, welche durch das Erstarren der Mutterlauge entstanden sind. Behufs der Reinigung werden die Anoden täglich aus der Lösung emporgehoben und von dem daran haftenden schwarzen Pulver durch Abbürsten befreit; auf diese Weise wird die Ansammlung des Anodenschlammes am Grunde des Bades leicht vermieden. Der Anodenabfall enthält stets Zink und ist daran um so reicher, je reiner das Anodenmaterial war. Sind darin nur Spuren der Verunreinigungen vorhanden, so bedeckt sich die Anode mit silberglänzenden flimmernden Blättchen, welche zu mehr als 99 Proc. aus Zink bestehen; man erkennt noch die schieferige Textur des ursprünglichen Metalls; die Blättchen sind aber durch Zwischenräume von einander getrennt und durch einen Wasserstrahl leicht isolirbar. — Ob die verunreinigenden Metalle hier in Form fester Lösungen vorhanden sind, soll jetzt nicht entschieden werden; in jedem Fall ist es für den Reinigungsprocess wichtig, dass sie bei der Corrosion der Anode im Zink eingebettet bleiben; ein wirksamerer Schutz gegen die Auflösung der negativen Metalle lässt sich gar nicht denken. Wenn aber die Stromdichte sehr gross, die Lösung stark sauer oder die secundäre Zersetzung des Wassers bedeutend ist, werden die benachbarten Zinktheile oxydirt und die Verunreinigungen freigelegt. Auch für diese ist jetzt die Gefahr der Auflösung vorhanden [1]). Man muss also die genannten drei Fehlerquellen nach Möglichkeit zu vermeiden suchen. Geschieht dies, so stellt die elektrolytische Uebertragung in Zinksulfatlösung qualitativ eine äusserst genaue Methode dar, metallische Verunreinigungen im Zink zu erkennen. Dass dieses Princip auch für quantitative Zwecke verwerthbar ist, wurde durch besondere Versuche festgestellt. Das Verfahren ist freilich nur zur Isolirung der Verunreinigungen aus bereits gereinigten Zinksorten von Nutzen. Die an der Anode haftenden Verunreinigungen werden gesammelt, ausgewaschen und auf die gewöhnliche Weise analysirt. Die Gewichtsdifferenz der Anode vor und nach der Elektrolyse ergibt die Menge des aufgelösten Metalls. Nach dieser

---

1) Die an dem Flüssigkeitsniveau mit Luft in Berührung kommenden Theile der Anode müssen durch einen Schellackanstrich vor der Auflösung geschützt werden.

Methode wurde einige der früher erwähnten Zinksorten analysirt, wobei die aufgelösten Mengen 35 bis 80 g betrugen; die dabei erhaltenen Werthe sind in der kleinen Tabelle auf S. 312 in Klammern mitgetheilt. Die ungefähre Uebereinstimmung mit den auf anderem Wege erhaltenen Zahlen zeigt, dass man das elektrolytische Verfahren zur Controle der directen chemischen Analyse benutzen kann. — Der der Kupferraffination entsprechende Process ist für das Zink bekanntlich schwer durchführbar. Wenn man compactes Zink aus Sulfatlösung gewinnen will, muss man folgende Bedingungen inne halten. 1. Concentrirte Lösung an der Kathode (gute Durchmischung der Flüssigkeit). 2. Geringer Säuregehalt der Lösung. 3. Stromdichte von wenigstens 1 Amp. auf 1 qdm. 4. Vermeidung capillarer Räume an der Kathode. — Die erste Bedingung sucht man durch Anwendung eines Rührwerks zu erreichen. Der Gehalt an freier Säure, welchen die Sulfatlösung haben muss, braucht nur gering zu sein; 0,01 Proc. Schwefelsäure genügt. Zur Beurtheilung der Lösung bedient man sich einerseits des Congoroths, welches freie Säure anzeigt, andererseits der Titration $^1/_{100}$-Norm.-Natronlauge, um festzustellen, ob die Lösung neutral, basisch oder sauer ist. Auf 10 g krystallisirtes (neutrales) Zinksulfat braucht man in 10 bis 50proc. Lösung 4 cc $^1/_{100}$-Norm.-Natronlauge bis zur Trübung oder Uebersättigung mit Zinkoxyd. Neutrale Zinksulfatlösungen werden unter folgenden Bedingungen durch Natronlösung getrübt:

10 cc Lösung vom Procentgehalt	Temperatur	$^1/_{100}$ Normal-Natronlauge cc	entsprechend Zinkoxyd mg
50 Proc.	18°	2,7	1,1
50 „	58°	9,4	3,8
50 „	68°	13,5	5,5
30 „	18°	1,5	0,6
10 „	18°	0,4	0.16
10 „	74°	1,5	0,61
10 „	80°	2,1	0,85
1 „	18°	0,15	0,06
1 „	80°		

Da in den elektrolytischen Bädern unter Entwickelung von Wasserstoff immer auf's Neue kleine Mengen von Zinkoxyd gebildet werden, so wird die einmal vorhandene freie Säure immer wieder neutralisirt, und man muss für eine fortdauernde Zuführung neuer Säuremengen sorgen, was den Process sehr unbequem macht. — Die unter 4 genannte Bedingung lässt sich am schwierigsten innehalten. Das Auftreten von hervorragenden Zinkkrystallen oder von Wasserstoffblasen führt sehr bald zur Bildung capillarer Räume, in denen eine stark verdünnte Zinksulfatlösung stagnirt. Selbst bei Anwendung eines Rührwerks ist es nicht möglich, die Lösung wieder mit dem nöthigen Salz und der nöthigen Säure zu versehen. Die weitere Elektrolyse bewirkt an diesen Stellen

die Bildung eines grauschwarzen porösen Niederschlages, wie er normaler Weise in stark verdünnten basischen Lösungen auftritt. Hier entstehen also die ersten Anfänge des so übel beleumdeten „Zinkschwamms“, welcher, an Umfang zunehmend, bald die ganze Kathode überwuchert. Die immer zunehmende Rauhheit des Niederschlages und die entstehenden Nester von Zinkschwamm machen ein häufiges Auswechseln der Kathoden nöthig; es bedarf schon einer guten Ueberwachung des Betriebes, wenn man compacte Zinkschichten von einigen Millimetern Dicke erzielen will. — Es wurden in kleinen mit Seidendiaphragmen versehenen Glaströgen mehrere Kilogramm Zink auf diese Weise gereinigt. Die festen Zinkschichten liessen sich leicht von den Kathodenzinkblechen ablösen. Hinsichtlich der Reinheit entsprach das Product nicht ganz, da es stets nachweisbare Mengen der Verunreinigungen enthielt. In 50 g des Niederschlages wurden z. B. noch etwa 1 mg Blei und Cadmium gefunden, während das Metall vor der Reinigung gegen 50 mg enthielt. Man ist zwar im Stande, das Zink bei der angedeuteten Form der Raffination im compacten Zustande zu gewinnen, dabei sind aber Bedingungen einzuhalten, welche als Fehlerquellen für den Reinigungsprocess wirken. — Es hat sich ergeben, dass die Raffination des Zinks mit Hilfe von Zinksulfatlösung für den Fall möglichst vollständig ist, dass man auf die Gewinnung von compactem Metall verzichtet und die schwammige Beschaffenheit des Niederschlages mit in den Kauf nimmt. Obwohl das schwammförmige Zink öfters Gegenstand der Untersuchung gewesen ist, ist seine chemische Natur noch nicht völlig aufgeklärt. Es wurde gefunden, dass das Product unter Aufnahme von Sauerstoff entsteht. Dies geht aus folgenden Thatsachen hervor: 1. Das schwammförmige Zink kann nicht in Quecksilber gelöst werden, ohne dass ein kleiner Rückstand von Oxyd oder basischem Salz hinterbleibt; die Menge desselben beträgt meist erheblich weniger als 1 Proc. 2. Die Bildung des Zinkschwammes wird durch Oxydationsmittel hervorgerufen. 10procentige neutrale Zinksulfatlösung, welche 0,01 Proc. Wasserstoffsuperoxyd enthält, zeigt bei einer Stromdichte von 1 Amp. auf 1 qdm die Schwammbildung schon nach 2 Minuten. Enthält die Lösung an Stelle von Wasserstoffsuperoxyd 0,1 Proc. Zinknitrat, so erhält man schon in 1 Minute einen grauschwarzen Beschlag von oxydhaltigem Zink. Eine Kathode aus Zinkblech, an einzelnen Stellen mit sauerstoffhaltigem Terpentinöl betupft, lässt bei der Elektrolyse an diesen Stellen sogleich grauschwarze Flecke auftreten, die ersten Anfänge von Zinkschwamm. Die bei diesen Versuchen benutzte Zinksulfatlösung liefert ohne Oxydationsmittel Stunden lang Niederschläge von glattem, weissem Zink. 3. Das schwammige Zink entsteht nur dann, wenn die Bedingungen zur Ablagerung von Zinkoxyd vorhanden sind. Andernfalls bildet sich das Product nicht. 10proc. Zinksulfatlösung, welche absichtlich durch aufgeschlemmtes Oxyd ein wenig trübe gemacht war, ergab an einer Kathode aus Zinkblech bei einer Stromdichte von 1 Amp. auf 1 qdm nach 5 Minuten graues schwammiges

Zink, jedoch nur in einem Streifen längs der Oberfläche der Flüssigkeit. 4. Die Bildung des schwammförmigen Zinks wird vermittelt durch die Gegenwart fremder Metalle, welche elektromotorisch die Oxydation des Zinks befördern. Nahnsen hat bereits mehrfach darauf hingewiesen, dass das Zink die schwammige Form am leichtesten annimmt, wenn die Lösung Verunreinigungen enthält, wie Kupfer, Arsen, Antimon u. dgl. 10proc. Zinksulfatlösung, welche 0,004 Proc. Arsen (als Ammoniumarsenit) enthielt, liess schon nach 1 Minute die Bildung des porösen grauen Zinks erkennen, alsbald zeigte sich auch deutlich Wasserstoffentwickelung; hier geschieht also die Oxydation des Zinks auf Kosten des Lösungswassers. — In dem grauen Zinkschwamm liegt Zink vor, dessen Krystallisation durch Aufnahme von Sauerstoff gestört wurde; die Möglichkeit, dass dabei der Wasserstoff mitwirkt, braucht darum nicht ganz ausgeschlossen zu werden. Es ist aber durchaus keine Stütze zu finden für die Ansicht, nach welcher das sich abscheidende Zink durch das Auftreten eines hypothetischen Zinkwasserstoffes (ZnH_2) eine moleculare Veränderung erfahren sollte. Das schwammige Zink ist leicht oxydirbar; man darf es daher nicht unnöthig der Luft aussetzen. Es wird mit sehr verdünnter Säure gewaschen und lässt sich dann unter warmem Wasser wie Blei zusammendrücken. Die mit Alkohol abgespülten Brocken können im Wasserstoffstrome getrocknet und zusammengeschmolzen werden. Das Umschmelzen geschieht in Porzellantiegeln unter Anwendung von etwas Salmiak. Wenn man die elektrolytische Uebertragung mit basischer Sulfatlösung und geringer Stromdichte (0,2 bis 0,5 Amp. für 1 qdm) ausgeführt hat, so ist das zur Kathode geführte schwammige Zink von fremden Metallen so gut wie frei; in 55 g desselben wurde noch etwa 0,1 g Cadmium gefunden; man kann aber auch diese geringe Spur noch beseitigen, indem man das gewonnene Zink zu Anoden formt und den Raffinationsprocess in derselben Weise mehrfach wiederholt. Die dazu erforderliche Sulfatlösung wird durch Behandlung des schwammigen Zinks mit einer zur Lösung unzureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure gewonnen. — Auch das so gewonnene Metall stellt noch kein reines Zink dar; es könnten noch nichtmetallische Elemente darin suspendirt oder gelöst sein. Durch den Destillationsprocess erscheint hier noch eine wirksame Reinigung möglich. Wenn man dieselbe im Vacuum ausführt, gewinnt man den Vortheil, ausser Metallen, Oxyden, Sulfiden, Silicaten u. s. w. zugleich die gelösten Gase zu beseitigen. Es bewährt sich gut, die Destillation in evacuirten Glaskolben auszuführen, deren unterer Theil bis zum Schmelzen des Zinks erhitzt wird; an dem oberen Theil entsteht ein Sublimat aus dicken Krystallaggregaten, welche nach dem Zerschlagen des Kolbens leicht zu isoliren sind. Die sechsseitigen Tafeln und Säulen, welche man auf diese Weise erhält, bewahren an der Luft jahrelang einen hohen Metallglanz. In dem so gewonnenen Zink sind bei Anwendung von etwa 40 g auf chemischem Wege weder qualitativ noch quantitativ fremde Metalle bestimmbar.

Elektrolytische Gewinnung des Zinks. Die Gewerkschaften Sicilia und Siegena haben, wie P. Speyer mittheilt, in Duisburg eine Hütte errichtet und soll daselbst die Gewinnung des Metalls mittels elektrischen Schmelzverfahrens direct aus den Erzen ohne Aufbereitung im Grossen erfolgen. Die schlesische Actien-Gesellschaft für Bergbau und Zinkhüttenbetrieb führte die elektrolytische Zinkgewinnung nach Nahnsen bereits i. J. 1893 ein, doch handelte es sich dabei nur um die Erzeugung kleiner Mengen, da die Herstellungskosten sich wesentlich theurer als bei dem gewöhnlichen Process stellen. Allerdings wird bei der erreichten Reinheit des Metalls (99,98 Zink und nur 0,01 bis 0,03 Blei) ein erhöhterer Preis erzielt, doch ist der Bedarf für jene Industrien, welche die erhöhtere Notiz bewilligen können, zu gering, um daraufhin die Darstellung im Grossen zu begründen. (Oesterr. Bergh. 1895, 123.)

Gewinnung von Zink und Blei auf elektrischem Wege nach R. O. Lorenz (D. R. P. Nr. 82125). Das Verfahren soll eine Aufarbeitung von zink- und bleihaltigen Erzen, besonders von sog. gemischten Erzen, von zink- und bleihaltigen Rückständen, von zink- und bleihaltigen Legirungen u. dgl. ermöglichen. Dies soll dadurch erreicht werden, dass die zink- und bleihaltigen Verbindungen in Chloride übergeführt und die letzteren unter Erhitzung auf eine geeignete Temperatur einer elektrolytischen Zerlegung unterworfen werden. Das bei diesem Process ausgeschiedene Chlor wird in Salzsäure übergeführt, welche alsdann wieder zur Darstellung von Chloriden verwendet werden kann. Die Darstellung der Chloride erfolgt nach allgemein üblichen Methoden, welche von der Natur des angewendeten Rohmaterials abhängen. Bei Verwendung von Zinkerzen, Bleierzen und gemischten zink- und bleihaltigen Erzen werden dieselben in üblicher Weise auf Oxyd geröstet. Sind die Erze im Wesentlichen Zinkerze, enthalten sie also neben Zink nur wenig Blei, sowie etwaige geringe Mengen von Silber, Cadmium u. dgl., so werden sie direct mit Salzsäure von mittlerer Concentration ausgelaugt. Die Laugen enthalten dann im Wesentlichen Chlorzink, sowie in geringerer Menge Chlorblei, Chlorsilber, Chlorcadmium u. s. w. neben etwa vorhandenem Chlorcalcium und Chlormagnesium. Hat man Salzsäure im Ueberschuss benutzt, so enthält die Lauge naturgemäss noch Eisen- und Aluminiumchlorid. Da diese letzteren den Gang der Elektrolyse störend beeinflussen würden, so werden sie durch Zusatz von Röstgut oder Zinkabbränden niedergeschlagen. Die so gereinigten Laugen werden nach dem Klären abgedampft und der Rückstand geschmolzen. Sind die Erze hingegen wesentlich Bleierze (reine oder zinkhaltige Bleierze), enthalten sie also so viel Blei, dass bei der Auslaugung derselben durch Salzsäure Chlorblei unlöslich ausfallen würde, so wird das Röstgut mit verdünnter Essigsäure ausgelaugt und in die essigsaure Lösung so lange Salzsäuregas hindurchgeleitet bez. concentrirte Salzsäure so lange hinzugesetzt, bis sämmtliches Blei und Silber als Chloride gefällt sind. Die geklärten Laugen werden alsdann abgelassen, zur Abscheidung von Eisen und

Thonerde erhitzt, nochmals geklärt und alsdann abgezogen. Die abgezogenen Laugen, welche wieder freie Essigsäure enthalten, werden zur Auslaugung neuer Mengen von Röstgut benutzt und dieser Process so lange wiederholt, bis sämmtliche Essigsäure durch Zink gesättigt ist. Zur Regenerirung der Essigsäure wird nunmehr das Zink durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas an dieses gebunden und die Lauge zur Trockne destillirt. Das in üblicher Weise condensirte Destillat enthält dann sämmtliche Essigsäure, welche von Neuem zur Auslaugung von Röstgut verwendet werden kann. Bei Verwendung von zink- und bleihaltigen Legirungen oder Abfällen (Zinkstaub, Zinkabbränden, Muffelrückständen, Glätte u. s. w.) wird das Rohmaterial je nach seiner Zusammensetzung nach dem einen oder dem anderen der oben beschriebenen Auslaugeverfahren behandelt. Wird als Rohmaterial Chlorzink benutzt, wie solches vielfach als Nebenproduct bei technischen Processen, beispielsweise in den Farbenfabriken erhalten wird, so kann dasselbe ohne Weiteres geschmolzen und der Elektrolyse unterworfen werden.

Zur Ausführung der Elektrolyse bedient man sich zweckmässig des schematisch dargestellten Ofens (Fig. 60 bis 62). In dem schief liegenden, gemauerten Feuerraum *A* befindet sich das zur Aufnahme des geschmolzenen Elektrolyten dienende Gefäss *B*. Dasselbe ist bei Ausführung des

Fig. 60.

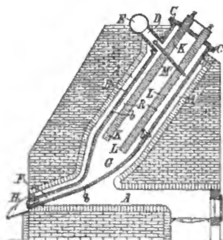


Fig. 61.

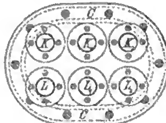
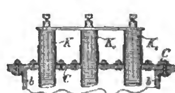


Fig. 62.



Ofens in kleineren Dimensionen aus Porzellan oder aus feuerfestem, stark kaolinhaltigem, möglichst eisenfreiem Thon hergestellt. Bei Ausführung in grösseren Dimensionen wird dasselbe aus emaillirten Ziegeln aufgemauert, die durch ein geeignetes Bindemittel (wesentlich aus Kaolin bestehend) zusammengehalten werden. Das Gefäss *B* ist mit einem eisernen Mantel *b* umgeben, um das Eindringen der Feuergase in den Elektrolyten zu verhindern. Zu seinem eigenen Schutze gegen die Feuergase wird der Mantel *b* von aussen zweckmässig mit Lehm oder dergl. bestrichen. Das Gefäss *B* ist oben durch einen aus Thon hergestellten Deckel *C* verschlossen. Zur Abführung der in Folge der Elektrolyse sich bildenden Gase dient ein seitlicher rohrförmiger Ansatz *D*, mittels dessen die Gase in das Thonrohr *E* und von diesem in beliebiger Weise weitergeleiet werden. An seinem unteren Ende ist das Gefäss *B* verjüngt und bildet einen Sumpf *G*, welch letzterer in das Rohr *F* ausläuft, an dessen Ende eine geeignete Abstichvorrichtung *H* angebracht wird. Die

Elektroden werden in den Deckel *C* luftdicht eingepasst. — Werden zur Elektrolyse die Metallchloride nicht in vollkommen reinem Zustande benutzt, sind dieselben nicht vollständig entwässert oder enthalten sie organische Beimengungen, so scheiden sich an den Elektroden ausser dem durch die Zersetzung der Metallchloride sich bildenden Chlor noch andere Gase ab, beispielsweise Wasserstoff und Sauerstoff, welche aus der Zersetzung der in den Metallchloriden enthaltenen Verunreinigungen stammen. Diese Gase gehen sehr leicht eine Wiedervereinigung ein. Die Wiedervereinigung erfolgt alsdann häufig unter explosionsartigen Erscheinungen und verursacht dadurch ein starkes, sehr lästiges Schäumen der Masse. Ueberdies werden die durch die Wiedervereinigung der Gase gebildeten Stoffe, vorzugsweise Salzsäure und Wasser, bei der Berührung mit den Elektroden stets von Neuem zerlegt. Es würde also neben der Zersetzung der Metallchloride noch ein secundärer Zersetzungsprocess durch die Wiedervereinigung der an den Elektroden sich abscheidenden Gase verursacht werden. Diese Uebelstände sollen durch die schräge Lage der Zersetzungsretorte in Verbindung mit einer besonderen Elektrodenconstruction vermieden werden. — Die schräge Lage der Retorte bedingt zunächst, dass die Anoden oberhalb der Mittellinie der Retorte, die Kathoden unterhalb derselben angeordnet werden. Die Elektroden müssen ferner eine derartige Gestaltung erhalten, dass die an der Unterseite der Anoden abgeschiedenen Gasbläschen sich an derselben nicht ansammeln, sondern leicht an die Oberseite der Anoden gelangen können, von wo sie alsdann ungehindert emporsteigen. Die an den Kathoden abgeschiedenen Metalle haben das Bestreben, herabzufallen. Dieselben müssen daher leicht von der inneren, also oberen Seite der Kathoden, an welcher sie ausgeschieden werden, nach der unteren Seite gelangen können. Der Zweck wird durch eine gitter- oder rostartige Gestaltung der Elektroden erreicht. — Bei der in der Zeichnung dargestellten Ausführungsform besteht beispielsweise jede Elektrode aus drei Kohlenstäben von kreisförmigem Querschnitt. Die Kohlenstäbe K, K^1 und K^2 dienen als Anode, L, L^1 und L^2 als Kathode. Durch das Rohr *D* kann ferner ein Porzellanrohr *M* eingeführt werden, welches zum Beschicken des Ofens mit dem geschmolzenen Elektrolyten dient. Die an der Anode sich entwickelnden Gase (Chlor) steigen in Folge der schiefen Lage der Anode an dieser empor in den von der Ofenwand und den Anoden eingeschlossenen Raum *R* (Fig. 60) und gelangen alsdann durch den Ansatz *D* in das Rohr *E*, von wo sie in beliebiger Weise weitergeleitet werden. An den Kathoden L, L^1 und L^2 scheidet sich das Metall in geschmolzenem Zustande ab, tropft in geschmolzenen Kugeln in den Sumpf *G*, wo es sich ansammelt und von Zeit zu Zeit abgestochen wird. — Die zur Elektrolyse kommende geschmolzene Masse besteht aus einem Gemenge von Chlorblei und Chlorzink unter eventueller Beimischung von anderen bereits erwähnten Chloriden, von denen besonders das Chlorsilber wesentlich ist. Je nach ihrer Herkunft kann in der Masse von vornherein das Zink oder Blei überwiegen. — Durch Auslaugung mit Essigsäure und

nachheriges Einleiten von Salzsäure ist es möglich, die Chloride von Zink und Blei voneinander zu trennen, so dass auch die Chloride dieser Metalle jedes für sich elektrolysirt werden können. Es hat sich jedoch zweckmässig erwiesen, eine Mischung der Chloride zu elektrolysiren und, falls dieselben einzeln erhalten worden sind, die Chloride vor der Elektrolyse miteinander zu vermischen. Die Masse aus den Schmelztiegeln wird entweder flüssig in den Zersetzungsofen eingeführt oder nach dem Erkalten stückweise in den Ofen eingeworfen und in demselben bei mässiger Temperatur niedergeschmolzen. Es erscheint zweckmässig, den Ofen bis etwa zu $^2/_3$ seines Volumens zu beschicken. — Bei Ausführung der Elektrolyse wird ein Strom von 0,4 bis 1,0 Volt Spannung verwendet. Eine besondere Aufmerksamkeit ist während des Processes der Regulirung der Temperatur zuzuwenden. Dieselbe muss über dem Schmelzpunkt des Gemenges von Chlorzink und Chlorblei und des Zinks (bez. des Bleis), jedoch unter dem Siedepunkt des Chlorzinks liegen, d. h. sich in den Grenzen von 450 bis 680° halten. Sobald die ganze Masse geschmolzen ist, wird der Strom geschlossen. Das an der Anode sich entwickelnde Chlor steigt zwischen der Ofenwand und den Anoden auf und wird durch das Rohr *E* abgeleitet. Dasselbe wird zweckmässig in Gasometern aufgefangen und kann alsdann in beliebiger Weise verwendet werden. Während der Elektrolyse der Masse scheiden sich die in derselben enthaltenen Metalle nicht gleichzeitig ab, sondern nacheinander, und zwar ist die Ausscheidung der einzelnen Metalle abhängig von der jeweiligen Stromspannung, sowie von dem Verhältniss der einzelnen Bestandtheile. Diese Thatsache ermöglicht eine fractionirte Ausscheidung und dadurch eine Trennung der einzelnen Metalle (vgl. Z. angew. 1895, 479).

Zink- und Bleigewinnung. Nach weiteren Ausführungen von R. Lorenz (Z. anorg. 10, 78) wird chlorsilberhaltiges Chlorzink in der Weise vom Strome zerlegt, dass sich zunächst das Silber abscheidet. In derselben Weise wird aus chlorsilberhaltigem Chlorblei zuerst Silber ausgeschieden. Aus chlorbleihaltigem Chlorzink scheidet der Strom zunächst Blei ab. Aus chlorkupferhaltigem Chlorzink zunächst Kupfer. Chlorzink, welches Chlorsilber und Chlorblei enthält, wird in der Weise zerlegt, dass zuerst das Silber abgeschieden wird, dann das Blei, dann das Zink. Die Abscheidung der Metalle ist schliesslich eine quantitative. Ein Elektrolyt von Chlorzink, der nicht allzuviel Silber und Blei enthält, wird nach kurzer Zeit völlig von diesen Metallen befreit und enthält schliesslich keine Spur derselben. Man kann auf solche Weise in gemischten Elektrolyten mittels des Stromes eine fractionirte Fällung der einzelnen Metalle vornehmen, wenn man die Reguli nach gewissen Zeiten entfernt. Die Fällung der einzelnen Metalle erweist sich in grossen Grenzen ziemlich unabhängig von der Klemmenspannung, vorausgesetzt, dass die Metalle in der elektrischen Spannungsreihe weit auseinanderliegen. — Es wird dies durch die Betrachtung der an der Kathode vor sich gehenden Secundärprocesse erklärlich. Es fällt z. B. geschmolzenes metallisches Zink aus einer geschmolzenen Lösung von

Chlorsilber in Chlorzink das Silber ohne Anwendung des Stromes gerade so aus, als wenn festes Chlorsilber durch Zink bei Gegenwart von Schwefelsäure reducirt würde. Wenn nun an der Kathode gleichzeitig durch den Strom in geschmolzenem chlorhaltigen Chlorzink mit dem Silber Zink ausgebracht wird, so macht letzteres sofort Silber aus dem Chlorsilber frei und geht selbst wieder in Lösung. Aus diesem Grunde ist die Klemmenspannung bei diesen Versuchen nicht von jener Bedeutung, wie dies von Freudenberg für die Fractionirung von wässerigen Lösungen durch den Strom nachgewiesen worden ist. In einem V-förmigen Röhrchen wurde Chlorzink eingeschmolzen, hierauf Bleichlorid zugefügt. Nachdem die Entwässerung über der Gasflamme beendet war, wurde der Strom geschlossen. Nach 40 Minuten, während welcher die Stromstärke 0,5 Ampère betragen hatte, wurde die Elektrolyse abgebrochen, der Elektrolyt übergossen und der Regulus gewonnen.

Fraction 1. Der Regulus wurde mit Wasser gewaschen; er enthielt 97,35 Proc. Blei, 1,30 Proc. Zink und ausserdem 1,35 Proc. Cadmium, welche offenbar durch eine Verunreinigung der Materialien hineingeraten waren.

Fraction 2. Das Uebergegossene wurde abermals elektrolysirt. Die Stromstärke betrug während 10 Minuten 2 Ampère, während weiterer 25 Minuten 3 Ampère. Der Elektrolyt wurde jetzt abermals übergegossen. Der Regulus enthielt 84,54 Proc. Zink, 14,71 Proc. Blei, 0,62 Proc. Cadmium.

Fraction 3. Das Uebergegossene wurde weiter elektrolysirt. Dauer des Stromschlusses 20 Minuten. Stromstärke 3 Ampère. Der Regulus enthielt 1,30 Proc. Blei, 96,15 Proc. Zink und 2,55 Proc. Cadmium. Das Cadmium hat wieder zugenommen, es scheint also unregelmässig auszufallen. Hingegen ist die Zunahme des Zinks bereits beträchtlich, das Blei ist aber fast völlig ausgefällt.

Fraction 4. Der übergegossene Elektrolyt enthält, wie aus der vorstehenden Analyse ersichtlich, jedenfalls nicht mehr viel Blei und besteht vielleicht jetzt schon aus reinem Chlorzink. Dauer des Stromschlusses 20 Minuten. Stromstärke 2 Ampère. Der Regulus enthielt 1,23 Proc. Blei, 97,30 Proc. Zink und 1,37 Proc. Cadmium. Der Elektrolyt war also immer noch blei- und cadmiumhaltig gewesen.

Fraction 5. Dauer des Stromschlusses 40 Minuten. Stromstärke 3 Amp. Der erhaltene Regulus ist reines Zink. Es gelang, in demselben nicht die Spur von fremden Metallen bei wiederholten Analysen nachzuweisen. Bemerkenswerth ist, dass mit dem Blei gleichzeitig auch das Cadmium verschwunden war. Der Elektrolyt ist jetzt reines Chlorzink, die folgende

Fraction 6 ergab daher ebenfalls bei der Elektrolyse einen Regulus von reinem Zink. Dauer der Elektrolyse 30 Minuten. Stromstärke 4 Ampère. In folgender Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

	Ampèreminuten vom Beginn der Elektrolyse an gerechnet	Regulus		
		Pb	Cd	Zn
Fraction 1	20	97,34	1,35	1,30
„ 2	115	14,71	0,62	84,54
„ 3	175	1,30	2,55	96,15
„ 4	215	1,23	1,37	97,30
„ 5	335	0,00	0,00	100,0
„ 6	455	0,00	0,00	100,0

Es gelingt somit auf diese Weise, reines Chlorzink darzustellen, welches bei der Elektrolyse reines Zink liefern muss. Das so erhaltene Zink erstarrt zu einer silberweissen Kugel von lebhaftem Glanze, die Oberfläche derselben zu wohlgeordneten sechsseitigen Tafeln. — In dem V-Rohre wurde Chlorzink eingeschmolzen. Nachdem es hierin entwässert war, wurde Chlorblei hinzugefügt, das bei seiner Auflösung eine abermalige weitere Entwässerung des Chlorzinks hervorruft. Nachdem dieselbe vorüber ist, wurde Chlorsilber hinzugefügt, dasselbe löst sich leicht und glatt in dem Schmelzflusse auf.

Fraction 1. Es wurde jetzt der Strom geschlossen. Unter gleichzeitigem Schäumen an beiden Elektroden scheidet sich an der Kathode ein schwammförmiges krystallisirtes Metall ab. Dauer des Stromschlusses 10 Minuten. Stromstärke 0,25 Ampère.

Das Metall stellte nach dem Waschen mit Wasser eine ungeschmolzene, weisslich metallglänzende Masse vor. Die Menge derselben war sehr gering und die Analyse daher schwierig durchzuführen. Das Product enthielt merkwürdigerweise Chlorsilber und zwar 19,4 Proc., ferner enthielt es 60,6 Proc. metallisches Silber, 7,5 Proc. Zink und etwas Blei. Zieht man hieraus die Summe = 87,5 Proc., so würde ein Rest 12,5 Proc. verbleiben, von dem ein Theil auf das Blei zu rechnen ist, ein anderer auf Verunreinigungen, die von dem Abstreifen der Elektrode herrühren, und ein dritter endlich wahrscheinlich einem Verluste bei der Bestimmung des vorhandenen Chlorsilbers entspricht.

Fraction 2. Nachdem die Elektrode wieder eingesenkt worden war, wurde die Elektrolyse fortgesetzt. Dauer derselben 10 Minuten; Stromstärke 0,25 Ampère. Die Entwässerung des Elektrolyten ist noch nicht beendet, gleichzeitig scheidet sich abermals schwammförmiges Metall an der Kathode ab. Es ergab sich 80,5 Proc. metallisches Silber, 7,0 Proc. Zink, 2,35 Proc. Chlorsilber, 8,12 Proc. Blei.

Fraction 3. Die Kathode wurde abermals eingesenkt. Bei Stromschluss zeigte sich der Elektrolyt immer noch nicht ganz entwässert, die Gasentwickelung erreicht jedoch während dieser Fraction ihr Ende. Dauer des Stromschlusses 10 Minuten; Stromstärke 0,25 Ampère. Das ausgeschiedene Metall nimmt an der Kathode jetzt die Form krystallinischer baumförmiger Aggregate an und haftet gut an derselben. Es wurde gefunden 80 Proc. Silber, 14 Proc. Zink, ferner Blei und noch etwas Chlorsilber, dessen Menge fast endgültig verschwunden ist.

Fraction 4. Dauer des Stromschlusses 10 Minuten. Das sich bei Stromschluss abscheidende Metall ist jetzt halbflüssig-halbkrystallinisch und fühlt sich, mit der Elektrode umgerührt, wie ein zähes Amalgam an. Erwärmt man den Elektrolyten stärker, so wird es völlig flüssiges und erstarrt jedoch wieder halbflüssig bei geringer Abkühlung. Der Regulus enthielt 0,56 Proc. Chlorsilber, 0,97 Proc. Silber, 97,63 Proc. Blei und 0,60 Proc. Zink.

Fraction 5. Dauer der Stromschlusses 20 Minuten; Stromstärke 0,75 Amp. Es scheidet sich abermals ein halbflüssiges Amalgam ab; bei Wegnahme der Flamme erstarrt es unter dem noch flüssigen Elektrolyten. Der Metallregulus enthielt 96,96 Proc. Blei, 0,49 Proc. Silber und 2,5 Proc. Zink.

Fraction 6. Die Elektrolyse wurde nunmehr während 20 Minuten mit 1 Ampère und während weiterer 20 Minuten mit 2,5 Ampère fortgesetzt. Das Metall scheidet sich jetzt als wohlgeschmolzener Regulus ab. Er enthielt 49,00 Proc. Zink, 50,75 Proc. Blei und 0,40 Proc. Silber.

Fraction 7. Dauer des Stromschlusses 25 Minuten; Stromstärke 3 Amp. Der Regulus enthielt 2,51 Proc. Blei und 98,01 Proc. Zink. Silber konnte nicht nachgewiesen werden.

Fraction 8. Dauer des Stromschlusses 40 Minuten; Stromstärke 3 Amp. Der Regulus hatte bereits äusserlich das charakteristische und unverkennbare

Aussehen des reinen Zinks. In der That konnten fremde Metalle in demselben nicht nachgewiesen werden.

Fraction 9. Nachdem der Elektrolyt schon während der vorigen Fraction aus reinem Chlorzink bestanden hatte, musste er natürlich auch diesmal reines Zink ergeben.

Die Resultate zeigt folgende Tabelle:

	Ampèreminuten vom Beginn ab	Regulus			
		Ag	Pb	Zn	(AgCl)
Fraction 1	2,5	60,6	8,0	7,5	19,4
„ 2	5,0	80,5	8,15	7,0	2,35
„ 3	7,5	80,0	5,0	14.0	Spur
„ 4	12,5	0,97	97,63	0,60	0,56
„ 5	27,5	0,49	96,96	2,5	—
„ 6	97,5	0,40	50,57	49,00	—
„ 7	172,5	0,00	2,51	98,01	—
„ 8	290,5	0,00	0,00	100,0	—
„ 9	390,5	0,00	0,00	100,0	—

Das Resultat dieses Versuches ist zunächst, dass sich geschmolzenes Chlorzink, das sowohl Chlorblei als auch Chlorsilber enthält, elektrolytisch sowohl entbleien als auch entsilbern lässt, und zwar so vollstänig, dass es nachher reines Zink liefert. Bei den eingehaltenen Bedingungen ist allerdings die Entsilberung von der Entbleiung nicht zu trennen gewesen, beide Metalle fallen mehr oder minder gleichzeitig aus, wenn auch die ersten Fractionen silberreicher und bleiärmer sind. Merkwürdig ist, dass in den ersten Fractionen zunächst das Zink mit dem Silber vor oder gleichzeitig mit dem Blei ausfällt, dass dies Metall dann während der eigentlichen Bleifällung wieder verschwindet, um dann, wenn die Bleifällung abnimmt, wieder aufzutauchen, bis schliesslich der ganze Vorgang in die Zinkfällung allmählich übergeht. Vom praktischen Standpunkt aus ist zu bemerken, dass man zweckmässig die Entsilberung nicht in der Weise vornehmen wird, wie es hier geschehen ist, vielmehr wird man dem Bade von vornherein eine geschmolzene Kathode von Blei oder Zink zusetzen, dann wird die Entsilberung jedenfalls noch regelmässiger vor sich gehen, als es hier der Fall ist, weil sich das entstandene Silber in der Kathode auflöst. Um dies zu erhärten, wurde der folgende Versuch unternommen.

In dem V-Röhrchen wurde Chlorzink bis zur Entwässerung eingeschmolzen, hierauf Chlorsilber zugefügt, das sich leicht darin auflöst, und schliesslich ein Stück metallisches Blei. Das Blei schmolz und sammelte sich im Sumpfe des Röhrchens an. Es ist eine Reaction zwischen dem geschmolzenen Metalle und dem Elektrolyten (Abscheidung von metallischem Silber, das sich in dem Bleiregulus auflöst) deutlich wahrnehmbar.

Fraction 1. Eine Probe des ursprünglich zugefügten Bleies war zurückbehalten worden und wurde der Analyse unterworfen. Es ergab sich 99,56 Proc. Blei.

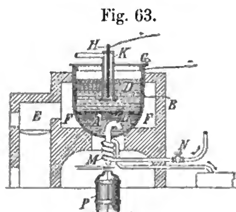
Fraction 2. Der Strom wurde geschlossen, seine Stärke betrug während 15 Minuten 0,5 Amp. und während weiterer 30 Minuten 2,5 Amp. Die Elektrolyse wurde jetzt abgebrochen und der flüssige Inhalt in ein anderes Röhrchen übergegossen. Der so gewonnene Regulus enthielt 5,96 Proc. Silber, 5,50 Proc. Zink, 88,42 Proc. Blei.

Fraction 3. Dauer des Stromschlusses 60 Minuten; Stromstärke 2,5 Amp. Der Regulus enthielt 98,84 Proc. Zink, 0,99 Proc. Blei.

Der Elektrolyt war somit in der vorigen Periode vollständig entsilbert worden und wäre auch von Blei befreit gewesen, wenn sie von etwas längerer Dauer gewesen wäre. Als Gegenstück zu diesem Versuche dient der folgende, bei welchem als geschmolzene Kathode Zink angewendet wurde.

Herstellung eines Alkali- oder Erdalkali-Metalles von Cl. Th. J. Vautin (D. R. P. Nr. 81 710). Im unteren Theile des Kessels *B* (Fig. 63) befindet sich ein Bad von Blei oder Zinn als Kathode und über diesem das geschmolzene Salz (am zweckmässigsten ein Chlorid) eines Alkalimetalles oder eines Metalles der alkalischen Erden als Elektrolyt. Der als Anode dienende Kohlenstab *H* ist umgeben von einem feuerfesten Rohr *K*, das die gasförmigen Zersetzungsproducte der Elektrolyse abführt. Das in den Boden des Kessels *B* eingeführte, oben syphonartig umgebogene Ablassrohr *L* ist ausserhalb des Kessels von spiralförmigen Windungen eines Rohres *M* umgeben, welches von einer Kühlflüssigkeit durchströmt wird, deren Zufluss durch einen Hahn *N* geregelt werden kann. Ist der Stromkreis geschlossen, so scheidet sich aus dem Elektrolyten das Metall aus und legirt sich mit dem als Kathode dienenden Blei oder Zinn. Ist nun durch Schliessung des Hahnes *N* der Eintritt der Kühlflüssigkeit in das Schlangenrohr *M* abgesperrt, so wird die Legirung aus dem Kessel *B* ungehindert abfliessen, bis auf den Rest, der sich unterhalb der Mündung des Ablassrohres befindet. Wird jedoch der Hahn mehr und mehr geöffnet, so lässt die Abkühlung, die dadurch das Rohr *L* erleidet, die Metallflüssigkeit in ihm mehr und mehr erstarren, so dass der Abfluss aus dem Kessel *B* sich verzögert und schliesslich ganz aufhört, sobald die Metallflüssigkeit im äusseren Theile des Rohres *L* vollständig erstarrt ist. Die aus dem Kessel *B* ausfliessende Legirung kann von einer Form *P* aufgefangen werden. Als Mittel gegen Oxydation kann der Strahl eines neutralen oder reducirenden Gases dienen, der zwischen der unteren Oeffnung des Ablassrohres *L* und der Mündung der Flasche *P* hindurchgeleitet wird. (Z. angew. 1895, 452.)

Fig. 63.

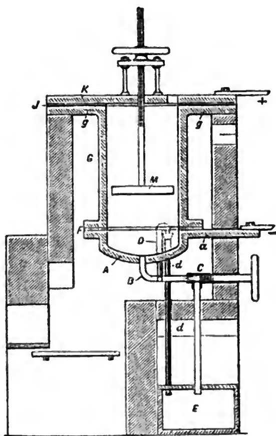


Herstellung von Legirungen der Alkali- oder Erdalkali-Metalle mit Schwermetallen von L. P. Hulin (D. R. P. Nr. 79 435) beruht in der Benutzung zweier unabhängiger, in demselben Bade arbeitender Anoden, welches aus einem Halogensalz eines Alkali-

metalles besteht. Die eine Anode besteht aus Kohle, die andere aus dem Schwermetall, welches in die Legirung eingeführt werden soll. Jede dieser Anoden empfängt für sich eine bestimmte und der herzustellenden Legirung entsprechend geregelte Menge Stromes. Während der Elektrolyse tritt das Halogen (z. B. Chlor) theilweise an die Kohlenanode, von wo es entweicht, und theilweise an die Metallanode, von welcher es unter Bildung von Chlorid aufgenommen wird, das sich sofort in dem schmelzflüssigen Alkalibade vertheilt. Durch die gleichzeitig auf letztere Mischung einwirkende Elektrolyse wird zu derselben Zeit am negativen Pol Alkali- und Schwermetall frei; das letztere kommt mit dem ersteren in statu nascendi zusammen und vereinigt sich dabei mit diesem trotz der geringen gegenseitigen Affinität vollständig. (Z. angew. 1895, *137.)

Zur Herstellung von Natrium und Kalium aus den geschmolzenen Hydraten wollen Hetherington, Hurter und Muspratt (Engl. Pat. 1894 Nr. 5831) ein gusseisernes Schmelzgefäss verwenden, mit flüssigem Blei als Kathode im unteren Theile *A* (Fig. 64). Getrennt durch eine Isolation *F* (Asbest, Kalk u. dgl.) ist der Bleibehälter mit dem cylindrischen Theile *G* verbunden. Auch der Deckel *K*, durch den die Anode *M* eingeführt wird, ist isolirt (*I*) auf den Flansch *g* aufgelegt. Für den Ablauf der Legirung und die Regelung der Bleischicht sind die Rohre *B*, *D* und *d* vorgesehen. *B* kann bei *C* durch ein Ventil geschlossen werden. Zur Aufnahme der fertigen Legirung und des Ueberlaufes dient der Behälter *E*. Die Anode ist durch den Deckel, die Kathode durch den Ansatz *a* mit der Leitung verbunden.

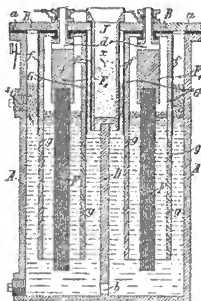
Fig. 64.



Herstellung von Salpetersäure und Alkalimetall durch Elektrolyse nach J. D. Darling und H. C. Forrest (D. R. P. Nr. 83097). Gerardin hat bereits angegeben (C. r. 53, 728), dass die Kali- und Natronsalze in schmelzflüssigem Zustande durch den elektrischen Strom zersetzbar seien. Hierbei wird eine ganze Reihe solcher Salze (Borate, Silicate, Stannate, Chromate, Manganate, Titanate, Molybdate, Uranate, Aluminate, Arseniate, Arsenite, Antimoniate, Phosphate, Sulfate, Carbonate, Nitrate) als von Gerardin zersetzt angeführt und angegeben, dass bei der elektrolytischen Zersetzung von schmelzflüssigen Kali- und Natronsalzen der Sauerstoff allein an den positiven

Pol, während die beiden Radicale der Säure und der Base an den negativen Pol gingen. Versuche, welche mit der elektrolytischen Zerlegung von Alkalinitrat angestellt wurden, zeigten, dass letzteres Salz die von Gerardin angegebenen Resultate nicht zeitigt, anscheinend gar nicht für die betreffenden Versuche verwendet worden ist, sondern dass bei der elektrolytischen Zerlegung von schmelzflüssigem Alkalinitrat am positiven Pol nicht nur Sauerstoff, sondern auch das Radical der Säure und am negativen Pol das Metall auftritt, während nach Gerardin am negativen Pol neben dem Metall das Säureradical und am positiven Pol nur Sauerstoff auftreten soll. Dem entsprechend wird folgendes Verfahren vorgeschlagen: Der Behälter *A* (Fig. 65) aus einem durch geschmolzenes Alkalinitrat nicht angreifbaren Metall, z. B. aus Aluminium bestehend, wird mit Alkalinitrat (Natronsalpeter mag als Beispiel gelten) durch Trichter oder Rohr *J* beschickt und alsdann bis zur Schmelzung des Salpeters erwärmt. Nachdem völlige Schmelzung eingetreten ist, verschliesst man den Behälter mit dem dicht passenden Deckel *B*, gewünschtenfalls unter Anwendung von Schrauben oder Bolzen. Dieser Deckel ist von dem Behälter *A* durch eine Isolirschicht *a* isolirt. Auf der Zeichnung ist der Apparat, welcher einzellig oder auch mehr- bezw. vielzellig sein kann, in Form einer Doppelzelle ausgebildet, zu welchem Zweck der Behälter *A* durch eine mittlere Zwischenwand *D* mit unterer Oeffnung *b* getheilt ist. In jeder Einzelzelle befindet sich eine Gusseisenelektrode *F*, welche von einer Fassung F_1 gehalten wird. Letztere ist an dem Deckel *B* angeordnet und besitzt in ihrem oberen Theil eine aus dem Innenraum nach aussen führende Bohrung *d*. Jede dieser Elektroden ist von einer seitliche, nach dem Glockeninnern zu aufwärts gerichtete Oeffnungen *g* besitzenden Glocke *G* umgeben, welche zweckmässig aus Aluminium besteht und zwischen Deckel und Elektrodenhalter F_1, von beiden durch eine Isolirschicht *f* getrennt, eingeklemmt ist. Nachdem die Beschickung geschmolzen und Behälter *A* mittels Deckels *B* verschlossen ist, verbindet man den positiven Pol einer Elektricitätsquelle mit dem Deckel *B*, d. h. also mit den inneren Elektroden *F*, den Behälter *A* dagegen mit dem negativen Pol. Da der elektrische Strom zur Erhitzung der Beschickung beiträgt, kann man die besondere Erwärmung derselben nunmehr mässigen, um nur so viel Wärme zuzuführen, dass der Inhalt schmelzflüssig bleibt. Der Salpeter wird durch den elektrischen Strom zerlegt, Natrium scheidet sich an dem negativen Pol, d. h. an der Innenfläche der Behälterwand *A* ab, während $NO_2 + O$ an dem positiven Pol auftreten und durch die Bohrung *d* durch die Fassung F_1

Fig. 65.



hindurch entweichen. Von hier wird diese Gasmasse durch Wasser in Woulff'sche Flaschen geleitet, wobei Salpetersäure entsteht und Sauerstoff entweicht. Das an dem negativen Pol (Behälterwand) frei werdende Natrium wird in seinen ersten Mengen das Natriumnitrat zu Natriumnitrit reduciren und sich selbst in Natriumoxyd umsetzen, das sich in dem Natriumnitrit löst. Hierdurch wird sowohl das Natriumnitrit als auch das Natriumoxyd zersetzt und das nunmehr frei werdende Natrium an die Oberfläche der Salzschmelze steigen, von wo es von Zeit zu Zeit auf beliebige Weise entfernt werden kann, z. B. kann das Natrium durch eine an geeigneter Stelle der Seitenwand des Behälters A angebrachte Oeffnung s abgelassen werden, welche mittels Schraubstöpsels s_1 verschliessbar ist. Gewünschtenfalls kann man auch den Salpeter zunächst so hoch erhitzen, dass möglichst viel Sauerstoff ausgetrieben wird, worauf erst die positiven Elektroden eingeführt werden und die Elektrolyse in Gang gesetzt wird. Die Glocken G sollen die Vertheilung der entwickelten Gase in der Flüssigkeit nach Möglichkeit verhindern und eine möglichst schnelle und ungestörte Ableitung derselben vermitteln. Da die Oberfläche des geschmolzenen Salzes nach dem Grad seiner Zersetzung sinken wird, so wird frisches Salz x durch die Beschickungsvorrichtungen J nachgegeben, welche zweckmässig in die Schmelze hineinreicht, und so durch letztere einen Abschluss erfährt, welcher den Eintritt von Luft in den Apparat verhindert. (Engl. Pat. 1894 Nr. 5808.)

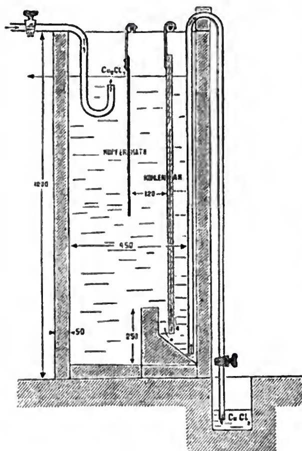
Zur Herstellung von Magnesium aus Carnallit (vgl. J. 1882, S. 120) empfiehlt F. Oettel (Z. Elektr. 1895, 394) den Zusatz von Flussspath, damit die gebildeten Magnesiumkügelchen sich rasch vereinigen.

Werthigkeit von Quecksilber und Kupfer in Elektrolyten verschiedener Concentration nach W. Bolton (Z. Elektr. 1895, *73). Die Werthigkeit des Metallradicals des angewandten Salzes behalten durch alle Concentrationsstufen hindurch Quecksilber in Cyankalium und Rhodankalium, Kupfer in Schwefelsäure, in Kupfersulfat, in schwefliger Säure, in Natriumthiosulfat, in Salzsäure, in Cyankalium, Jodkalium und Bromkalium. Dem entsprechend ist von den Quecksilbercyansalzen das Cyanür nicht existenzfähig, von den Rhodansalzen entsteht das Oxydulsalz nur schwierig und geht leicht in das zweiwerthige Salz über. Das Kupfer zeigt Mono- und Divalenz in den Salzen, die in den beiden Oxydationsstufen sich leicht bilden und beständig sind, in den andern Salz- und Säurelösungen wird ausschliesslich das sich leichter bildende und beständigere Salz gebildet.

Kupfergewinnung durch Elektrolyse von Kupferchlorür ohne Diaphragma gelingt nach A. Coehn und O. Lenz (Z. Elektr. 1895, 25) mit Hilfe des Apparates Fig. 66 (S. 330). Die Lösung von Kupferchlorür in Chlornatrium haltiger Salzsäure fliesst oben ununterbrochen zu, die Kupferchloridlösung vom tiefsten Punkte ab. Um die günstigste Concentration zu finden, wurde eine Reihe von Lösungen

hergestellt. Jede enthielt im Liter 50 cc einer concentrirten Kochsalzlösung (30 : 100) und wechselnde Mengen einer Kupferchloridlösung mit 0,1 g Cu in 1 cc. Hierzu wurden während der Reduction einige Tropfen Salzsäure gesetzt. Die nach der Reduction auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösungen (auf je 1 *l* verdünnt) wurden bei gleich bleibender Elektrodenfläche mit sorgfältiger Innehaltung der gleichen Stromstärke unter gleichzeitiger Einschaltung eines Kupfervoltameters zersetzt. Die erste Spalte gibt das bei der Herstellung des Chlorürs verwendete Chlorid in Cubikcentimer; die zweite Reihe gibt die abgeschiedene Kupfermenge, diejenige des Voltameters = 1 gesetzt:

Fig. 66.



150	1,842	
100	1,882	
50	1,922	
40	1,989	
20	1,938	qualitativ schlecht. Gasblasen.
10	1,758	noch schlechter. Starke Gasentwickelung.

Nachdem so die günstigste Concentration festgestellt war, wurde für dieselbe der Einfluss verschiedener Stromdichten untersucht. Eine Reihe von Wägungen ergab für verschiedene Stromdichten übereinstimmende Resultate; dieselben änderten sich erst, sobald das Kupfer auch qualitativ schlecht ausfiel. Das Näherrücken dieses Punktes zeigte sich in beginnender dunklerer Färbung des bis dahin hell wie aus $CuSO_4$ ausfallenden Kupfers. Dies begann bei einer Dichte von 20 Amp./qm. Darunter war das Kupfer gut, darüber trat Schwammbildung und schliesslich starke Gasentwickelung ein (vgl. S. 213).

Silberraffinirung nach dem Verfahren von Möbius bespricht G. Faunce (J. Frankl. 140, 287). Als Elektrolyt dient eine Lösung von Silbernitrat und von Kupfernitrat in verdünnter Salpetersäure (vgl. S. 221). Auch über Kupfer (vgl. J. 1894, 363) und Aluminium (vgl. J. 1894, 358) werden Bemerkungen gemacht.

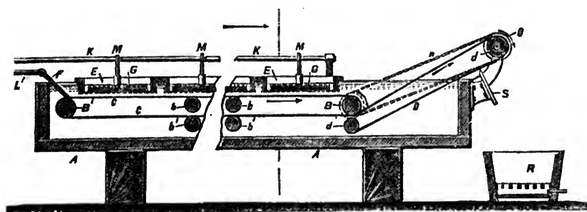
Elektrolytische Scheidung von Gold und Silber nach dem Möbius' Verfahren [1]) wird in sehr schöner Weise in der Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rössler in Frankfurt aus-

1) Vgl. J. 1882, 1171; 1884, 181; 1885, 1339; 1887, 428; 1888, 347; 1891, 252.

geführt. Jeder der aus getheertem Holz hergestellten Zersetzungsbottiche ist durch Querwände in sieben Abtheilungen getheilt; jede Abtheilung enthält 3 Anodenreihen und 4 Kathoden. Die aus kleinen Platten des Scheidegutes bestehenden Anoden sind, vermittels Haken auf einem mit der Stromleitung in Verbindung stehenden Metallrahmen hängend, von Leinwandsäcken umgeben; als Kathoden hängen Feinsilberbleche frei in den Bädern. Als Elektrolyt dient eine schwache Lösung von angesäuertem Silbernitrat, welcher von Zeit zu Zeit Salpetersäure nachgesetzt werden muss, um das im Bade sich anreichernde Kupfernitrat in Lösung zu behalten. An einem auf den Badrändern fahrbaren Rahmen sind hölzerne Abstreicher so angeordnet, dass sie die auf den Kathoden anwachsenden Silberkrystalle abbrechen, um während des Betriebes die Bildung von Kurzschlüssen zu verhüten. Unter den Elektroden, fast den ganzen Bodenraum des Zersetzungsabtheiles bedeckend, steht ein mit Leinwandboden versehener Kasten. Hier sammelt sich die Hauptmenge der durch die Abstreicher zu Boden geworfenen Silberkrystalle an. Alle diese in die Zersetzungströge einhängenden Vorrichtungen lassen sich durch einen auf den Badrändern aufliegenden Rahmen heben, was alle 24 Stdn. geschieht. Die Sammelkästen für den Silberschlamm werden, nachdem über den Bädern die Lauge abgetropft ist, von den Elektrodenrahmen abgehoben, um in die Waschvorrichtung für den Silberschlamm entleert zu werden. Das gewaschene Silber wird hydraulisch gepresst, getrocknet und eingeschmolzen. Je nach dem Goldgehalte des verarbeiteten Silbers werden wöchentlich ein- oder zweimal auch die Anodensäcke entleert.

Zur Gold- und Silberscheidung empfiehlt Möbius (Amer. Pat. Nr. 532 209) folgende Abänderung seines Verfahrens (vgl. Z. Elektr. 1895, 13). Ueber die durch Riemenscheibe P getriebenen Rollen B und b (Fig. 67 bis 70) läuft ein Silberblechband C als Kathode. In den Rahmen E liegen die Anoden G, güldisches Silber, auf porösen Unterlagen aus

Fig. 67.



dichtem Filtertuch, porösem Thon u. dgl. In Fig. 70 ist ein derartiges Thondiaphragma als flaches Gefäss G^1 dargestellt. Ein Band D, das über die Rollen d, d^1 läuft, ist dazu bestimmt, die Silberkrystalle von C auf-

zunehmen und in das Gefäss *R* zu werfen. Etwa haften bleibendes Metall wird von *D* durch den Abstreicher *S* entfernt. Die Rolle *d* erhält durch das Kettengetriebe *N*, *n*, *O* ihren Antrieb. Von der Leitung *K* aus

Fig. 68.

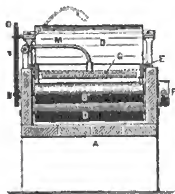


Fig. 69.

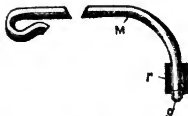


Fig. 70.



wird durch die Drähte *M* Verbindung mit den Anoden hergestellt. Diese Drähte (Fig. 69) bestehen aus Kupfer, sind unten mit einer Platinkappe *g* versehen und des Weiteren, soweit sie in die Lösung eintauchen, durch einen Gummischlauch *r* geschützt. Von der Leitung *L* aus wird durch die Bürste *F* mit der Kathode *C* Verbindung hergestellt. Als Elektrolyt wird eine mit Salpetersäure oder Schwefelsäure angesäuerte wässerige Salpeterlösung verwendet.

Goldgewinnung nach Siemens & Halske (Z. Elektr. 1895, 532). Hiernach eignen sich für die Anwendung des Verfahrens am besten quarzige und pyritische unzersetzte Erze und Amalgamationsrückstände (Tailings) von mittlerem und geringem Goldgehalt in metallischer Form und in feiner Vertheilung. Die Extractionsgefässe sind grosse eiserne Behälter von etwa 100 cbm Inhalt. Der Goldsand oder die Tailings werden in dieselben eingefüllt, mit der Cyankaliumlauge in eigenthümlicher Weise übergossen und durch Rührwerke in Bewegung gesetzt; in besonderen Fällen ist das Rühren unnöthig. Nachdem die Lösung des Goldes in genügendem Maasse erfolgt ist, wird die Lauge abgelassen und in die Fällungsanlage gebracht, während der ausgelaugte Sand entfernt wird. Die Fällungsbottiche sind ebenfalls aus Eisen angefertigt, ausser bei kleinen Anlagen; sie sind jedoch bedeutend kleiner als die Extractionsbehälter von etwa 20 cbm Inhalt; ihre Construction ist derart gewählt, dass das Gold möglichst vollständig aus der Lauge gewonnen wird. Das Gold wird mit Hilfe einer Dynamomaschine auf dünnen Bleiplatten in Form eines festhaftenden Pulvers ausgeschieden. Nach der Fällung wird die entarmte Lauge in die Extractionsbehälter zurückgeführt, nachdem so viel Cyankalium zugesetzt ist, als zum Ersatz der bei der Extraction und der Fällung entstandenen Verluste nöthig ist. Das auf den Bleiplatten niedergeschlagene Gold wird durch Abtreiben des Bleis gewonnen (vgl. S. 257).

Elektrolytisch dargestellte Metalle eignen sich nach A. Bock (Bergh. Zg. 1895, 137) wenig zu Münzzwecken. Solche Gold-

barren sind in der Regel 999,8 fein und, wie vorauszusetzen, äusserst weich und geschmeidig. Nichtsdestoweniger aber ist dieses hochfeine Gold bislang für Münzen noch ein minder begehrliches Prägematerial gewesen. Es stellt sich nämlich dabei die eigenthümliche Erscheinung ein, dass, wenn es durch den Kupferzusatz härter wird, seine Streckfähigkeit gleich Null ist, so dass Zaine, selbst bei dem zulässig mässigsten Druck, zwischen dem Walzenpaar zerbrechen und stückweise umherfliegen. Das Silber kränkelt in ähnlicher Weise, nur unter entgegengesetzter Erscheinung, indem es oft im feinen Zustande spröde ist, aber durch Kupferzusatz etwas an Geschmeidigkeit gewinnt. Ganz unbrauchbar ist Silber mit 0,02 Proc. Wismuth. Für die Verwendbarkeit des elektrolytischen Kupfers scheiterten Versuche durchweg, so dass das Gold wie bisher mit dem üblichen starken Kabeldraht, das Silber mit garantirt geschmeidigem Barrenkupfer weiter legirt wird. Bock vermuthet, dass auch das elektrische Kupfer Wismuth enthält.

Aufschliessung von Antimon, Arsen oder Zinn haltigen Erzen geschieht nach M. G. Bachimont (D.R.P. Nr. 80 225) durch Erhitzen mit Chlormetall, insbesondere Eisenchlorür, Condensation der gebildeten Dämpfe und Ausfällung der gelösten Erzmetalle mittels des Aufschliessungsmetalls. Um hierbei eine Bildung von basischen Chloriden der Erzmetalle zu vermeiden, welche nicht mehr direct durch das Aufschliessungsmetall auszufällen wären, wird die Aufschliessung der Erze auf trockenem Wege und unter Luftabschluss ausgeführt und die Condensation der luftfreien Dämpfe von Antimon-, Arsen- und Zinnchlorid in einer Lösung des zur Aufschliessung verwendeten Metallchlorids bewirkt. Da Zinn nicht ganz durch das Aufschliessungsmetall ausgefällt wird, so empfiehlt sich, nach Ausfällung des Antimons und Arsens, sowie der im Erz enthaltenen Metalle durch Eisen das in Lösung verbliebene Zinn durch Elektrolyse zu gewinnen. Werden zur Ausfällung der Erzmetalle Weissblechabfälle verwendet, so gewinnt man zugleich das in ihnen enthaltene Zinn als Nebenproduct. (Z. angew. 1895, 196.)

Zum Verdichten und Formen elektrolytischer Metallniederschläge werden nach J. Klein (D. R. P. Nr. 79 764) walzenförmige Kathoden von beliebiger Anzahl und beliebigem Längsprofil in einem elektrolytischen Bade auf entsprechend profilirten unlöslichen Unterlagen während der Dauer des elektrolytischen Processes hin- und hergewälzt, wobei durch die eigene Schwere eine Verdichtung des auf den Walzkathoden niedergeschlagenen Metalls stattfindet.

Zur elektrolytischen Niederschlagung und gleichzeitigen Verdichtung von Kupfer und anderen Metallen wird nach Société des Cuivres de France (D. R. P. Nr. 81 648) die Verdichtung des elektrolytisch auf sich drehenden Walzenkathoden niedergeschlagenen Kupfers durch die Kathoden selbst bewirkt, indem diese in dem elektrolytischen Bade, die obere auf der unteren ruhend, angeordnet sind. Der Zunahme des Querschnittes der Kathoden während des Pro-

cesses wird dadurch Rechnung getragen, dass die obere Kathode in nach oben offenen Lagern ruht.

Galvanoplattirverfahren. Nach Sh. O. Cowper-Coles und B. W. Walker (D. R. P. Nr. 79447) wird fein zertheiltes Metall bez. Legirung in dem Elektrolyten durch Rühren o. dgl. schwebend erhalten und durch Anwendung starker Ströme zugleich mit dem Metall der Lösung auf der Kathode bez. den Kathoden niedergeschlagen. Um diesen Niederschlägen Glanz zu verleihen, wird die normale Stromdichte von Zeit zu Zeit erheblich gesteigert.

Zur Erzielung verschieden starker galvanischer Metallniederschläge werden nach C. Haegele (D. R. P. Nr. 76975) zwischen den Anoden und den zu galvanisirenden Gegenständen dort, wo der Metallniederschlag weniger stark sein soll, Platten aus Glas, Ebonit o. dgl. aufgehängt.

Metallspiegel auf elektrischem Wege. Nach H. Boas (D. R. P. Nr. 82247) werden verschiedene Metalle, namentlich die Edelmetalle, wenn sie als negative Elektrode in einer Geissler'schen Röhre eingeschlossen sind, beim Durchgang eines elektrischen Stromes von hoher Spannung verflüchtigt und als Spiegel von hohem Glanze auf die Innenwand der Glasröhre niedergeschlagen. Diese Metallzerstäubung findet nach allen Seiten hin gleichmässig statt. Dieses Verhalten der Edelmetalle ist dadurch zur Herstellung von Metallspiegeln geeignet gemacht, dass zwischen beiden Elektroden die zu metallisirende Platte aus Glas o. dgl. angeordnet wird, und die dieser parallel gerichtete Kathodenplatte auf der Rückseite durch einen Isolator derart geschützt wird, dass nach dieser Seite hin kein Metall zerstäuben kann, sondern dass alle Metalltheilchen in der Richtung nach dem zu belegenden Körper sich hinbewegen und auf demselben ablagern müssen.

Zur elektrolytischen Herstellung von Metallpapier. Nach C. Endruweit (D. R. P. Nr. 82664) werden die als Kathoden dienenden Metallplatten, auf welchen, behufs der Fabrikation von Metallpapieren eine ablösbare Metallhaut niedergeschlagen werden soll, zunächst mit einer Lösung von Schwefelalkali in Wasser und sodann mit einer Lösung von Aetzalkali u. U. unter kurzem Durchleiten eines elektrischen Stromes behandelt. Die Platten werden in letzterem Falle als Kathoden angeordnet.

Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung von Metallpulver. Nach J. Sachs (D. R. P. Nr. 78896) wird ein den elektrischen Strom leitendes Pulver, z. B. Zinkstaub, Kohlenstaub oder Graphit, dadurch mit Metall (Kupfer, Silber, Gold u. dgl.) überzogen, dass es in einem elektrolytischen Bade durch geeignete Rührvorrichtungen mit der Kathode in mehrfache Berührung gebracht wird, während eine Berührung desselben mit der Anode durch ein Diaphragma o. dgl. verhindert wird.

Zum Schützen von Eisen oder Stahl gegen Rost durch Ueberziehen mit einer Cadmiumlegirung empfiehlt O. Schmidt (D. R. P.

Nr. 80 740) die Herstellung von elektrolytischen Bädern, welche entweder Cadmium und Kupfer oder Cadmium und Zink als Cyandoppelsalze enthalten. Ein lösliches Salz der drei Metalle wird jedes für sich in kochendem Wasser gelöst und unter fortwährendem Kochen soviel Cyankalium zugesetzt, bis die milchweisse Flüssigkeit wieder klar geworden ist. Die so gebildeten Doppelsalze (Cyankaliumcadmium u. s. w.) lässt man auskrystallisiren und stellt aus diesen Doppelsalzen die elektrolytischen Bäder her.

Galvanoplastik und Galvanostegie in milchsaurer Lösung empfiehlt E. Jordis (Z. Elektr. 1895, 137). Unter geeigneten Bedingungen gelingt es, Kupfer direct festhaftend und in beliebiger Menge dicht auf Eisen oder Zink abzuscheiden. Auf verquicktem Messing erzielt man ebenfalls festhaftend und dicht in beliebiger Dicke eine Versilberung, die sich durch rein weisse Farbe, frei von jedem Stich ins Gelbe und höchste Politurfähigkeit auszeichnet. Auch Legirungen, z. B. Messing, erhält man; letzteres je nach den angewandten Bedingungen in verschiedener Zusammensetzung und anderer Farbe auf Eisen, Zink, Kupfer u. s. w. Ferner lässt sich ohne Schwierigkeit eine ganz vorzügliche und sehr festhaftende Verzinkung von Eisen, Kupfer u. s. w. herstellen, welche sich vor anderen in letzter Zeit vorgeschlagenen Methoden noch dadurch auszeichnet, dass sie keine besonderen Apparate erfordert. Ebenso kann man natürlich alle anderen Metalle, Nickel, Eisen u. s. w. abscheiden.

Galvanische Aetzung. Das nach Ch. L. Burdett (D. R. P. Nr. 83 615) insbesondere zum Eintragen von Fabrikzeichen u. dgl. in Messerschmiedwaaren dienende Verfahren besteht darin, dass die vorher auf der ganzen Fläche mit einem aus Harz bestehenden Deckgrunde versehenen Gegenstände auf die positive Leitung einer Stromquelle gelegt, dann durch den mit Potaschelösung getränkten Stempel bedruckt, hierauf mit Wasser abgespült und nach dem Befeuchten mit Salmiaklösung durch Niederdrücken der mit der negativen Stromzuleitung verbundenen Metallplatte in bekannter Weise galvanisch geätzt werden.

Silberlegirungen auf galvanischem Wege niederzuschlagen bespricht kurz G. J. Fowler (J. Chemical 1895, 243).

Elektrolytische Bestimmung von Metallen besprechen B. Neumann (Z. Elektr. 1895, 231), E. F. Smith und D. L. Wallace (das. S. 312) und M. Gröger (Z. angew. 1895, *625).

Bleibestimmung durch Elektrolyse. Versuche von A. Kreichgauer (Z. anorg. 9, 89) ergaben, dass bei 0,1 Amp. und 9 bis 13 Vol.-Proc. Salpetersäure überall festhaftende Niederschläge erhalten werden, wenn man die Schale über einem Mikrobrenner auf 50 bis 60° erhitzt und ein einfach gefaltetes Asbestpapier zwischen Flamme und Schale schiebt. (Vgl. Z. angew. 1895, 599.)

Herstellung unorganischer Stoffe.

Darstellung von Chlor bei der Elektrolyse von Salzsäure nach G. v. Knorre und M. Pückert (D. R. P. Nr. 83565). Bei der elektrolytischen Zersetzung von reiner Salzsäure erhält man an der Anode nur dann ein reines Chlorgas, wenn die Säure mehr als 23 Proc. HCl enthält. Bei Anwendung von schwächerer Säure entsteht immer ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff (vgl. Bunsen, Pogg. Ann. 100, 64). Nach ausgeführten Versuchen sinkt die Ausbeute an Chlor bei abnehmender Concentration immer mehr, so dass bei einem Gehalte der Salzsäure von etwa 7 Proc. HCl die Ausbeute nur noch einige 70 Proc. der der Stromstärke entsprechenden Chlormenge beträgt. Bei einem Gehalte von 3 Proc. HCl beträgt diese Stromausbeute nur noch etwa 50 Proc. Die elektrolytische Zersetzung einer solchen schwachen Salzsäure wird also nicht mehr lohnend sein. Ein Verfahren wäre in Folge dessen von Werth, welches gestattet, auch schwache Salzsäure mit hoher Stromausbeute zu zersetzen. Elektrolysirt man eine Chlornatriumlösung ohne Anwendung eines Diaphragmas, so wird in der Anodenflüssigkeit stets unterchlorigsaures Natrium gebildet und es entweicht nur ein Theil des primär gebildeten Chlors; befinden sich die Elektroden sehr nahe an einander, so wird fast alles Chlor zur Bildung von unterchlorigsaurem Salze verbraucht. Bei der Elektrolyse einer 16proc. Chlornatriumlösung wurden z. B. zu Anfang nur 58 Proc. und nach 20 Minuten nur noch 43 Proc. der der Stromstärke entsprechenden Chlormenge frei. Eine Chlorgewinnung durch Elektrolyse von Kochsalzlösung ohne Diaphragma erscheint also ebensowenig lohnend wie die Elektrolyse schwacher Salzsäure. Da nun selbst die schwächste Salzsäure unterchlorigsaure Salze unter Chlorentwickelung zersetzt, so lag es nahe, das Verhalten einer mit Chlornatriumlösung versetzten Salzsäure bei der Elektrolyse zu prüfen. — Löst man z. B. in 1 *l* 7proc. Salzsäure 160 g Chlornatrium und elektrolysirt diese Flüssigkeit, so werden zunächst 98 Proc. der theoretischen Chlormenge frei. Diese Ausbeute sank mit der Zeit auf 85 Proc. Als nun die Operation unterbrochen wurde, enthielt die Flüssigkeit nur noch Spuren freier Salzsäure. Wird der Process derart geleitet, dass die Flüssigkeit nach der Elektrolyse noch etwas freie Säure enthält, so bleibt die ursprünglich angewendete Menge Chlornatrium stets erhalten. Die Ausbeute an freiem Chlor ist eine ebenso hohe als bei der Elektrolyse concentrirter Salzsäure. Die übrigbleibende schwachsaure Chlornatriumlösung würde im Grossbetriebe in die Salzsäurecondensation wieder zurückgeführt und nach Aufnahme neuer Salzsäure wieder elektrolysirt werden. An Stelle des Chlornatriums können zu demselben Zwecke andere Metallchloride verwendet werden, deren Metalle unterchlorigsaure Salze bilden. Die Versuche wurden in der Art ausgeführt, dass eine U-förmige Röhre mit der zu elektrolysirenden Flüssigkeit beschickt wurde und zwei in die Schenkel der Röhre eingeführte Kohlenstäbe als Elektroden dienten. Ein Dia-

phragma wurde nicht angewendet. — Das vorliegende Verfahren beruht demnach auf der intermediären Bildung von Hypochlorit und der Einwirkung von Salzsäure auf letzteres. Ein ideal wirkendes Diaphragma würde die Bildung von Hypochlorit und die damit verbundene höhere Ausbeute an Chlor verhindern, indessen würde der Process bei Anwendung eines unvollkommenen, durchlässigen Diaphragmas ebenfalls durchführbar sein. — In der engl. Patentschrift Nr. 2265 (1862) ist die Elektrolyse von Salzsäure unter Zusatz von Eisenchlorid oder Kupferchlorid erwähnt. Indessen wird hierdurch vorliegendes Verfahren in keiner Weise berührt, denn 1. sollen diese Stoffe nur in dem Kathodenraum zugefügt werden, während bei vorliegendem Verfahren die geeigneten Chloride in der Gesammtmenge der zu elektrolysirenden Salzsäure gelöst sind, und 2. bilden die in der englischen Patentschrift erwähnten Zusätze keine Hypochlorite, so dass dieselben sicher nicht in obigem Sinne zur Erhöhung der Chlorausbeute beitragen, wie sich aus dem folgenden Versuche ergibt: Eine schwache Salzsäure lieferte ohne irgend welchen Zusatz bei der Elektrolyse ohne Anwendung eines Diaphragmas eine Chlorausbeute von 57 Proc.; nachdem dieselbe Salzsäure mit Kupferchlorid versetzt war, lieferte sie nur noch 43 Proc. Ausbeute.

Elektrolyse von Salzsäure ohne Membran. Nach F. Oettel (Z. Elektr. 1895, 57) erhält man je nach der Stromdichte (Kathoden) eine Ausbeute von 41 bis 66 Proc. Unter Benutzung zweier Platinbleche wurden mit 12proc. Salzsäure folgende Werthe erhalten:

Stromdichte für 1 qm	Stromausbeute	Spannung
240 Amp.	41 Proc.	1,4 Volt
600 „	55 „	1,6 „
1200 „	66 „	1,7 „

Durch Verminderung der Chlorlöslichkeit wirkt der Zusatz von NaCl, $MgCl_2$, $MgSO_4$ günstig, die besten Resultate aber erhält man, wenn man concentrirte Kochsalzlösung mit Schwefelsäure versetzt. Eine solche Lösung, als deren Bestandtheil man zunächst HCl, NaCl und $NaHSO_4$ anzunehmen hat, löst so wenig Chlor, dass sie bei der Elektrolyse nur ganz wenig gefärbt wird und sich an der Anode das Chlor ebenso lebhaft entwickelt, wie sonst der Sauerstoff. Eine Flüssigkeit, welche im Liter 160 g NaCl + 140 g H_2SO_4 enthielt (entsprechend 100 g HCl), hatte nach mehrstündiger Elektrolyse 0,64 g freies Chlor im Liter neben 30,5 g HCl. Selbst bei der niedrigen Stromdichte von 240 Amp. entsteht noch eine Stromausbeute von 70 Proc., steigert man jedoch die Stromdichte auf 600 bis 700 Amp., so erhält man eine Stromausbeute von 92 bis 98 Proc., welche erst nachlässt, wenn ziemlich alle freie Säure in der Lauge zersetzt ist.

Elektrolytisches Diaphragma. Die Anciennes salines domaniales de l'Est (D. R. P. Nr. 82 352) empfiehlt hierfür die Carbonate der Erdalkalien, besonders Platten u. dgl. aus Kalksteinblöcken. Versuche, die Diaphragmen aus einem angefeuchteten Gemisch

von gepulvertem Kalkstein und gebrannter Magnesia unter Druck herzustellen, ergaben gleichfalls brauchbare Resultate und ein genügend widerstandsfähiges Diaphragma. Diaphragmen aus Kalkstein haben sich namentlich zur Elektrolyse der Chloralkalien als geeignet gezeigt. Versuche haben ergeben, dass Diaphragmen aus den Carbonaten der Erdalkalien den Zweck der Trennung der Ionen sehr gut erfüllen, dabei dem Strom einen geringen Leitungswiderstand entgegensetzen und sich gegen die Producte der Elektrolyse so gut wie indifferent verhalten, so zwar, dass diese Diaphragmen den anderen bekannten weit überlegen sind und ihre Benutzungsdauer eine praktisch unbegrenzte ist, wenigstens hat eine sechsmonatliche Benutzung in continuirlichem Betriebe und in dem Grossbetriebe entsprechenden Dimensionen keinen Grund zur Unzufriedenheit gegeben.

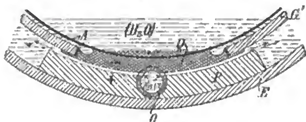
Vorrichtung zur Elektrolyse. Nach A. Sinding-Larsen (D. R. P. Nr. 78906) wird der oberflächlich amalgamirte Blechcylinder *A* (Fig. 71) von der mit Riemscheibe versehenen Welle *B* getragen, indem derselbe mittels einer Scheibe *C* und einer als Flantsch ausgebildeten Nabe *D* mit der Welle verbunden ist. Die Welle *B* ist in der Hinterwand eines mit Fuss *F* versehenen Gehäuses *E* gelagert. Die Vorderwand des Gehäuses trägt ein als Behälter für die betreffende Salzlösung (z. B. Kochsalz) dienendes Gefäss *G*, welches aus isolirendem Material hergestellt ist und aus einem cylindrischen, in den rotirenden Blechcylinder hineinragenden, denselben ungefähr ausfüllenden Theil G^1 und einem Aufsatz *G''* besteht, der ausserhalb des Flantsches *H* hervorragt und mit Einfüllöffnung *L* und Gasablassöffnung *M*, sowie mit Salzbehälter *O* versehen ist. An der unteren Seite dieses inneren Gefässes befindet sich eine Oeffnung *I*, welche von einem nach unten gerichteten Rand *J* umgeben ist. Das äussere Gefäss oder Gehäuse *E* hat einen etwas erhöhten Boden, wodurch ein Becken *K* für das Quecksilber *Q* gebildet wird. Die Anoden *P* sind in der Vorderwand des Gefässes *G* oberhalb der Oeffnung *I* gelagert, während der negative Pol durch eine in das Quecksilber von hinten hineinragende Metallstange *N* gebildet wird. — Bei Elektrolyse von Kochsalz zur Gewinnung von Chlor und Aetznatron wird Quecksilber in das Becken *K*, sowie Kochsalz in die Wanne *O* eingefüllt, wonach das Gehäuse *E* mit Wasser und das innere Gefäss *G* mit Kochsalzlösung angefüllt wird, so dass der Blechcylinder *A* von Wasser bedeckt wird. Der letztere wird nun in Umdrehung gesetzt und der Strom geschlossen. Durch den Strom soll das Quecksilber Natrium aus der Kochsalzlösung aufnehmen, das Natriumamalgam soll an der rotirenden Blechtrommel haften und durch deren Umdrehung

Fig. 71.

mit dem Wasser im Gehäuse *E* in Berührung gebracht werden, welches allmählich das Natrium oxydiren und Aetznatron bilden wird, während das Quecksilber wieder nach dem Becken zurückgeführt bez. zurückfliessen wird.

Elektrolyse mit Quecksilberkathode. Nach A. Sindig-Larsen (D. R. P. Nr. 83 539) dient bei vorliegender Ausführungsform des Pat. 78 906 das innere Gefäss G^1 (Fig. 72) als Behälter für die Reactionsflüssigkeit; die amalgamirte Blechtrommel *A* befindet sich deshalb innerhalb dieses Gefässes. Die Anode *P* besteht aus Kohle oder anderem zweckmässigen Material und hat die Form, welche für die Aufnahme der oben darauf befindlichen Quecksilberkathode *Q* geeignet ist. *O* ist ein Rohr aus nicht leitendem Material mit seitlichen Schlitzöffnungen oberhalb der Anode. *E* ist das äussere Gefäss, welches als Behälter für die Salzlösung dient, die in diesem Falle durch das Rohr *O* eingepresst wird; die Schlitze des Rohres sind so schmal und der Druck ist so hoch, dass die Flüssigkeit das Quecksilber ausser Berührung mit der Kohlenanode hält. Ein Stück dünnes Gewebe kann über die Anode und das Rohr oder gar durch die Schlitze des Rohres gelegt werden, um eine Berührung des Quecksilbers mit der Kohle völlig zu verhindern. Es soll bei dieser Einrichtung das Alkaliamalgam an der Unterseite des Quecksilbers gebildet werden und durch das Quecksilber bis an die Trommel hinaufsteigen.

Fig. 72.



Apparat zur Elektrolyse mittels ruhender Quecksilberkathode von C. Kellner (D. R. P. Nr. 80 212) besteht aus einem Behälter *A* (Fig. 73 bis 77) zur Aufnahme des zu zerlegenden Elektrolyts und aus einem in diesen Behälter eingesetzten oder eingehängten Trog *B*, welcher im Boden Oeffnungen *b* besitzt, die von überhöhten Rändern *b'* umgeben sind, wodurch die den Boden des Troges bedeckende, als Kathode dienende Quecksilberschicht *C* am Ausfliessen durch die Oeffnungen *b* verhindert wird. Im Elektrolytraum des Behälters *A* sind die Anoden *D* wagrecht oder lothrecht angeordnet, welche

Fig. 73.

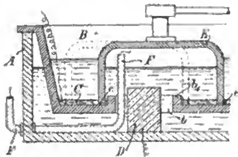
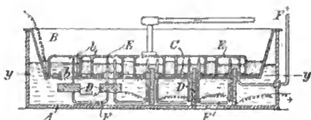


Fig. 74.



im letzteren Falle auch durch die Oeffnungen *b* in den Trog *B* hineinreichen können. Jede der Trogöffnungen ist durch eine Glocke *E* aus nicht leitendem Material, z. B. Glas, Steinzeug, Porzellan, Ebonit überdeckt, welche mit ihrem freien Rande in das Quecksilber taucht und eine

Fig. 75.



Fig. 76.

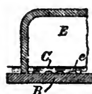
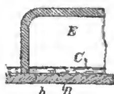


Fig. 77.



grössere Breite als die Oeffnung *b* hat, so dass sie um ein gewisses Maass über diese Oeffnung hin- und herbewegt werden kann, wobei der nach aufwärts vorstehende Rand *b'* diese Bewegung begrenzt. Die Glocke umschliesst demnach den mit dem Behälter *A* verbundenen Zersetzungsraum und bildet eine den Strom nicht leitende Scheidewand zwischen diesem und dem Bildungsraum des Troges *B*, welcher oberhalb der den Verschluss bildenden Quecksilberkathode *C* mit Wasser, Säure oder einem anderen Körper, an welchen das Kathion gebunden werden soll, gefüllt wird. Um bei der Verschiebung der Glocke durch den auf dem Boden des Troges *B* gleitenden Rand das Quecksilber nicht zu verdrängen, sind im Glockenrand (Fig. 76) oder im Boden des Troges (Fig. 77) Schlitze oder Ausschnitte *e* bez. b^2 vorgesehen. Aus dem Zersetzungsraume führt ein Gasableitungsrohr *F* nach ausserhalb des Behälters *A*. Die Anode *D* und die Quecksilberkathode *C* sind mit den Poldrähten einer geeigneten Elektricitätsquelle verbunden. Bei grösseren Apparaten, wie sie für die Praxis bestimmt sind, werden sämmtliche Glocken vortheilhaft zu einem mit Zwischenwänden versehenen, im Trog *B* hin- und herschiebbaren Deckel vereinigt, wobei die Räume zwischen je zwei Glocken durch seitliche Oeffnungen mit dem Trog communiciren. Die Gasableitungsrohre *F* werden dann derart angeordnet, dass das gebildete Gas durch die Glocken der Reihe nach hindurchgeführt und aus der letzten Glocke abgeleitet wird. — Der den Behälter *A* und die Zersetzungsräume füllende Elektrolyt, z. B. eine Kochsalzlösung, wird durch die unter den Glocken *E* vor sich gehende Elektrolyse zerlegt, das entwickelte Chlorgas wird durch das Rohr *F* abgeleitet, während das metallische Natrium mit dem innerhalb der Glocken *E* auf einer Seite der Anoden *D* (in Fig. 73 auf der rechten Seite) befindlichen Quecksilber Amalgam bildet. Werden nun die Glocken nach links in die punktirt gezeichnete Stellung verschoben, so gelangt dadurch die ruhende Quecksilberkathode sammt dem Amalgam in den Bildungsraum des Troges, welcher beispielsweise mit Wasser gefüllt ist; das Natrium scheidet sich aus dem Amalgam ab und verbindet sich mit dem Wasser zu Natriumhydrat. Gleichzeitig gelangt durch die Verschiebung der Glocken

der vorher ausserhalb ihrer linksseitigen Scheidewände, also im Bildungsraum befindliche Theil der Quecksilberkathode in den Zersetzungsraum und bewirkt die Amalgamation des in letzterem beständig abgespaltenen Natriums. Werden die Glocken wieder in die vollgezeichnete Lage (nach rechts) zurückgeschoben, so gelangt das links von den Anoden befindliche Quecksilber sammt dem daran gebildeten Amalgam zwecks Auflösung in den Bildungsraum des Troges und damit in den Wirkungsbereich des Wassers, andererseits das rechts von den Anoden befindliche Quecksilber, dessen Amalgam mittlerweile zerlegt worden ist, wieder in den Zersetzungsraum behufs neuerlicher Amalgambildung. Demnach findet durch die Hin- und Herbewegung der Glocken die Ueberführung des in den Zersetzungsräumen gebildeten Amalgams in die Bildungsräume und die Bildung von Aetznatron in letzteren in ununterbrochener Weise abwechselnd auf der einen und anderen Seite der Anoden statt, während die Quecksilberkathode selbst in Ruhe bleibt.

Elektrolytische Gewinnung von Chlor, Natriumhydrat und Ammoniak nach C. Kellner (D. R. P. Nr. 80300). Aus der schweizerischen Patentschrift Nr. 6045 ist es bekannt, das durch Elektrolyse von Kochsalzlösung erhaltene Natriumamalgam event. unter Gewinnung elektrischer Kraft durch eine Natriumnitratlösung behufs gleichzeitiger Darstellung von Natronlauge und Ammoniak zu zerlegen. Der hierfür von Kellner vorgeschlagene Apparat besteht aus einem Gehäuse *a* (Fig. 78 u. 79) aus Steingut, Cement oder dgl., dessen schräger Boden mit einem gewellten Eisenblech *b* belegt ist. In geringer Entfernung von und parallel zu demselben ist an Drähten *l* ein vergoldetes, versilbertes oder platinirtes Metallgitter *d* eingehängt, welches als Elektrode eines Elementes dient, dessen andere Elektrode von der bei *c* eintretenden rieselnden Amalgamschicht gebildet wird. Der Behälter *a* ist durch Deckel *k*, deren Ränder in mit Wasser gefüllte Rinnen eingreifen, luftdicht verschlossen und erhält aus dem Behälter *f* durch das Rohr *g* die Natriumnitratlösung, welche event. mittels durch das Rohr *h* eingeleiteten Dampfes erhitzt wird. Das durch Rohr *c* in den Apparat eingeführte Natriumamalgam, welches unter Benutzung des von der Zerlegung des Natriumamalgams im Apparat herrührenden Quecksilbers erzeugt werden kann, wird beim Herabfliessen über den geneigten

Fig. 78.

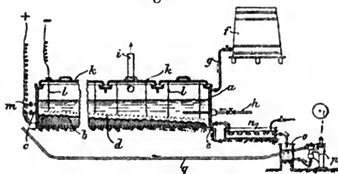
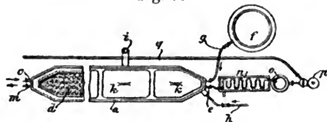


Fig. 79.



Boden *b* von der heissen wässerigen Natriumnitratlösung in Natriumhydrat und Quecksilber zerlegt. Der hierbei entstehende Wasserstoff wirkt zersetzend auf das in Lösung befindliche Natriumnitrat, so dass Natriumhydrat und Ammoniak entstehen. Letzteres entweicht durch das Rohr *i* und wird der Condensation zugeführt, welche eine Ammoniaklösung liefert. Das gelöste Aetznatron wird bei *m* abgezogen, während das Quecksilber an tiefster Stelle bei *e* abfliesst. Das abfliessende Quecksilber wird vortheilhaft in der Kühlschlange *n* abgekühlt und fliesst sodann in das Gefäss *o*, aus welchem es mittels der Pumpe *p* in eine Rohrleitung *q* gedrückt wird, um in den die Kochsalzlösung enthaltenden Zersetzungsapparat zurückgeführt und, wie früher angegeben, wieder zur Bildung von Natriumamalgam verwendet zu werden.

Zur Herstellung von Aetzalkalien wird nach C. T. J. Vautin (D. R. P. Nr. 78 001) auf den muldenförmigen Herd *A* (Fig. 80 u. 81) eines Ofens *C*, der nach Art eines Gebläseofens gestaltet ist, Blei oder Zinn eingebracht, welche sich mit Natrium bez. Kalium leicht legiren

Fig. 80.

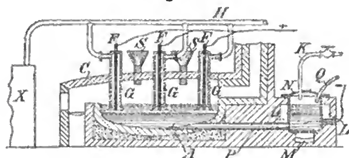
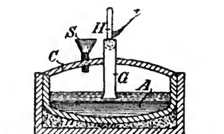


Fig. 81.



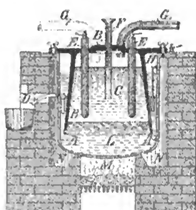
und im geschmolzenen Zustande nicht durch ein Aetzalkali angegriffen werden. Das im geschmolzenen Zustande als Bad auf dem Herd des Ofens befindliche Blei oder Zinn bildet die Kathode in dem elektrischen Stromlauf. Ueber das Metallbad wird hierauf in den Ofen *C* mittels der in seine Decke eingesetzten Rümpfe *S* ein Natron- bez. Kalisalz, besonders Chlorid, eingebracht. Ein oder mehrere Kohlenstäbe *F* als Anode werden in die Salzschicht eingeführt. Diese Kohlenstäbe sind von Behältern *G* aus feuerfestem Thon umgeben, um sie vor der Einwirkung der oberhalb der Salzschicht durch den Ofen *C* ziehenden Flamme zu schützen. Diese Behälter haben ausserdem noch den Zweck, das Chlorgas aufzufangen, welches sich an den Anoden entwickelt, wenn die Salzschicht aus Kalium- bez. Natriumchlorid besteht. Das Chlor wird dann durch eine Rohrleitung *H* nach einer Kammer *X* geführt, welche Kalkhydrat enthält, um so für Bleichzwecke verwendbaren Chlorkalk zu produciren. Ist das Verfahren im Gange, so wird der Ofen *C* durch den in Fig. 80 links angegebenen Rost bis zur Erzeugung einer Temperatur gefeuert, bei welcher nicht nur das auf den Herd aufgegebene Blei oder Zinn in flüssigem Zustande erhalten, sondern auch die Salzschicht geschmolzen wird. Ist der Stromkreis geschlossen, so wird das auf der Oberfläche des Metallbades freiwerdende Natrium bez. Kalium sofort von

dem Blei oder Zinn legirt. Ein Kessel *N*, welcher durch einen Rost *M* gefeuert werden kann, dessen Flamme mittels der Feuerzüge *L* den Mantel des Kessels umspült, steht mit dem Herd *A* des Ofens durch ein Rohr *P* in Verbindung und füllt sich dadurch gleichfalls mit geschmolzenem Blei oder Zinn. Legirt sich nun das Blei- oder Zinnbad in dem Ofen *C* mit dem elektrolytisch gewonnenen Natrium bez. Kalium, so erstreckt sich diese Legirung auch auf das im Kessel *N* enthaltene Blei oder Zinn. Scheidet man nun hier aus der Legirung das Natrium bez. Kalium aus, so wird dasselbe auf dem Herd des Ofens *C* durch frisches Natrium bez. Kalium aus dem auf dem Blei- oder Zinnbad schwimmenden Salzelektrolyten ersetzt. Die Ausscheidung des Natriums bez. Kaliums erfolgt durch Umsetzen derselben in Natrium- bez. Kaliumhydrat durch einen Dampfstrahl, der mittels des Rohres *K* auf die Ladung im Kessel *N* geführt wird. Das so hergestellte Aetzalkali kann im flüssigen Zustande durch einen Ablasshahn entfernt werden, man kann aber auch die Temperatur des Hülfofens so hoch halten, dass das Alkali sich verflüchtigt, um als Dampf durch ein Rohr *Q* fortgeführt zu werden. (Z. angew. 1895, 21.)

Nach ferneren Angaben desselben (J. Chemical 1895, 448) bildet sich bei 2 Volt Spannung eine Bleinatriumlegirung, deren Natriumgehalt auf 10 bis 20 Proc. gesteigert werden kann. Aus derselben kann man einen Theil des Natriums abdestilliren. Behandelt man die geschmolzene Legirung mit Wasserdampf, so erhält man geschmolzenes Natriumhydrat, welches vom Blei abgeschöpft werden kann. Schmilzt man die Legirung unter Natriumhydrat, so wird Natriumoxyd gewonnen. Der Leitungswiderstand des geschmolzenen Salzes soll nur $^1/_5$ des gelösten betragen.

Elektrolytisches Verfahren. F. M. Lyte (D. R. P. Nr. 77 907) will das J. 1894, 403 besprochene Verfahren dahin verbessern, dass die Luft ausgetrieben wird. Der Schmelzkessel *A* (Fig. 82) wird durch Feuerung *MN* erhitzt. *B* bezeichnet die glockenförmige Zelle aus Thon oder Graphit, deren unterer Rand in das geschmolzene Blei *L* eintaucht und die Chlorentwickelung abschliesst. In Anoden *E* aus hohlen Kohlenstäben mit Metallschmelzkern sind die Stromzuführungen eingebettet. Die Einführungsröhre *F* ist in dem abnehmbaren Deckel B^1 der Glocke *B* befestigt. (Vgl. Z. angew. 1895, *22.) *G* ist ein Gaseinlass und G^1 ein Gasauslass, *H* die Kathode, welche in das geschmolzene Blei eintaucht; letzteres fliesst bei *D* ab. Die Zusammensetzung der Zelle geschieht dadurch, dass zunächst die Glocke *B* mit ihrem unteren Rande in das schmelzende Blei eingelassen wird, welches hierauf erstarren kann; hierauf wird durch den Deckel B^1

Fig. 82.



krystallisirtes Bleichlorid in die Zelle *B* eingeführt und der Deckel geschlossen. (Vgl. J. 1882, 120.)

Das elektrolytische Diaphragma von A. Riekmann (D. R. P. Nr. 80454) soll besonders für elektrolytische Zellen zur Zersetzung der Chloralkalien dienen. Bekanntlich unterliegen bei der elektrolytischen Gewinnung von Chlor aus Chloralkalien die Diaphragmen durch die Einwirkung des Chlores rascher Beschädigung und Zerstörung. Nicht nur, dass aus diesem Grunde die Diaphragmen häufiger ersetzt werden müssen, sondern bei mangelnder Beobachtung des Diaphragmenzustandes ereignen sich auch leicht gefährliche Explosionen dadurch, dass das an der negativen Elektrode entwickelte Wasserstoffgas Gelegenheit findet, sich durch das Diaphragma zu drängen und mit dem Chlorgas zu vermischen. Es soll nun ein sehr widerstandsfähiges Diaphragma dadurch erzielt werden, dass man die negative Elektrode mit einer dünnen Asbestlage bedeckt und auf dieser eine starke Schicht von feinem Sand bez. fein zerkleinertem Stein, von feinkörnigem Salz und ähnlichem Material anbringt. (Z. angew. 1895, *265.)

Zur elektrolytischen Zersetzung von Alkalisalzen empfiehlt C. Kellner (D. R. P. Nr. 79258) Diaphragmen aus Seife, allein oder in Verbindung mit einem unterstützenden Gerüste aus von den auftretenden Zersetzungsproducten nicht angreifbarem Materiale, wie Glaswolle oder Asbest. (Z. angew. 1895, 84.)

Das engl. Pat. von Parker und Robinson (Engl. Pat. 1893 Nr. 4920) ist sehr ähnlich.

Diaphragmenkasten für elektrolytische Zwecke[1]. Nach C. Pieper (D. R. P. Nr. 78732) ist das aus einer durchlässigen Membran (Pergament, Glasgewebe, Asbestpappe u. dgl.) bestehende Diaphragma *d* zwischen zwei gitterartigen Systemen paralleler Stäbe oder Streifen gg^1 aus säurefestem Material, wie Glas, Porzellan, eingepresst, und zwar können die Gitter so einander gegenüber angeordnet sein, dass sie sich decken (Fig. 83) oder gegen einander um ein bestimmtes Stück, z. B. halben Sprossenabstand, verschoben sind (Fig. 85); auch können dieselben passend in gleicher Ebene sich befinden, wobei sich das Diaphragma gleichsam zwischen denselben hindurchwindet (Fig. 87), oder gedreht sein (Fig. 89 u. 90). Durch Vereinigung mehrerer derart von Gittern eingeschlossenen Diaphragmen wird ein Kasten gebildet, dessen besondere Gestaltung im einzelnen Falle von den örtlichen Bedingungen und der Wahl der Materialien abhängig ist. Ersichtlich hängt bei der geringen Widerstandsfähigkeit des Diaphragmas die Sicherheit des Betriebes hierbei fast ganz von der sicheren Aufstellung der Gitter ab und von ihrer Fähigkeit, in der einmal bestimmten Stellung und Lage unverrückbar zu verharren. Um dieses zu erreichen, werden die Stäbe der Gitter insgesammt an zwei wagrechten Rahmen rr^1 befestigt (Fig. 91),

1) Das engl. Pat. 1894 Nr. 15276 lautet auf Kiliani, Suter und Elektrochemische Werke.

deren einer den oberen Rand des Diaphragmengefässes bildet, während der andere den Boden desselben umschliesst oder selbst als Bodenplatte ausgebildet ist. Entsprechend kann der obere Rand als Deckel ausgebildet werden. Die Rahmen $r r^1$ werden zur zweckmässigen Befestigung der Gitter an ihren Rändern mit einer Reihe von Zahnschnitten r^* versehen (Fig. 84, 86, 88). In letztere werden die inneren

Fig. 83.

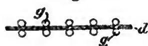


Fig. 85.

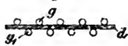


Fig. 87.



Fig. 89.



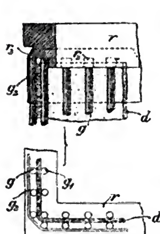


Fig. 84.

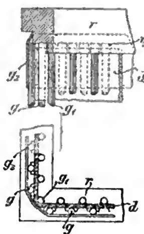


Fig. 86.

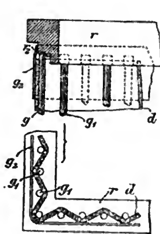


Fig. 88.

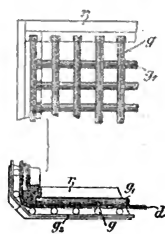


Fig. 90.

Stäbe g^1 gelegt, so dass dieses System eine Art Käfig bildet. Um dasselbe wird die durchlässige Membran d fest herumgelegt und hierauf mit einem zweiten (äusseren) Gitter von parallelen Stäben g umgeben, welches durch Gummiringe g^* oder Drahtwickelungen und dgl. festgehalten und an das Diaphragma angepresst wird (Fig. 91). Um die Stabilität des Systems noch zu erhöhen, kann der untere Rahmen r^1 oder die Bodenplatte durch eine Anzahl von Trägern mit dem oberen Rahmen verbunden werden. Für die Zwecke des **Grossbetriebes** werden häufig Diaphragmenkästen von solcher Höhe erforderlich sein, dass die Breite einer einzelnen Membran nicht ausreicht oder durch die übermässige Länge der Gitterstäbe die Sicherheit des Systems beeinträchtigt wird. In diesen Fällen bietet diese Anordnung des Rahmenaufbaues den Vortheil, dass mehrere Rahmensysteme durch Einfügung von Zwischenrahmen r^2

Fig. 91.

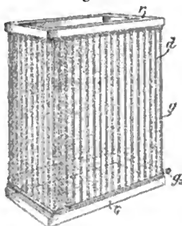
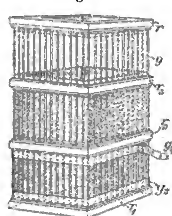


Fig. 92.



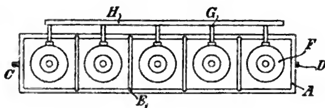
gleicher Beschaffenheit mit einander combinirt werden können (Fig. 92 S. 345).

Verfahren zur Herstellung von Alkali aus Alkalimetalllegirungen, welche elektrolytisch hergestellt sind, besteht nach L. P. Hulin (D. R. P. Nr. 80398) im Wesentlichen darin, eine Alkalimetalllegirung in einen geschlossenen, mit Wasserstoffgas angefüllten bez. anzufüllenden Behälter einzuführen, wobei man in demselben für das Gas und das zu bildende Alkali reichlich freien Raum lässt. In dem oberen Theile dieses Behälters ordnet man eine offene Schale mit Wasser und eine mit Hahn verschliessbare und anfangs verschlossene Oeffnung an. Nun erwärmt man den Behälter allmählich, um die Legirung zum Schmelzen zu bringen, so dass auch die Temperatur im Innern ebenfalls allmählich steigt und das Wasser in der Schale zunächst schwache Dämpfe entwickelt, die den Wasserstoff durchdringen und in dem äusserst verdünnten Zustande sich in ruhiger Weise in Berührung mit der geschmolzenen Legirung zersetzen. Es bildet sich sofort auf derselben eine geringe Schicht von wasserfreiem Aetzalkali. Der fortgesetzt sich ausbreitende Wasserdampf wird an der Oberfläche dieser Alkalischicht absorbirt und es bildet sich Alkalihydrat. Dieses so gebildete Alkalihydrat wirkt auf die darunter befindliche Legirung derart, dass das darin enthaltene Alkalimetall das nunmehrige Hydratwasser zersetzt und sich auf Kosten des Sauerstoffes oxydirt, wobei sich also die Alkalischicht vergrössert. Der sich entwickelnde Wasserstoff entweicht durch die geschmolzene Alkalischicht hindurch und erzeugt dadurch eine für den Fortgang der Reaction vortheilhafte Bewegung in dieser Schicht, so dass die inzwischen durch Wasserdampf hydratisirten obersten Alkalitheile nach unten und in Berührung mit der Legirung gelangen. Die Reaction vollzieht sich also regelmässig ohne Heftigkeit, weil weder Wasser noch Wasserdampf direct auf die Legirung einwirken, sondern nur durch Vermittelung des zwischengebildeten Alkalihydrats. (Z. angew. 1895, *267.)

Apparat zur elektrolytischen Zersetzung von Salzlösungen. Th. Craney (D. R. P. Nr. 78539) hat seinen Apparat (J. 1894, 388) verbessert, wie Fig. 93 chematisch denselben im Grundriss zeigt; Fig. 94 ist senkrechter Längsschnitt, Fig. 95 ein Querschnitt nach *x-x* in Fig. 94. Ein Gefäss *A* aus Steingut, Glas, Cement oder am besten aber aus Holz, welches an den erforderlichen Stellen mit einer Bekleidung versehen ist, wird mit einem Deckel *B* luftdicht verschlossen, um die sich entwickelnden Gase am Entweichen zu hindern, und mit einem geeigneten Einlassrohr *C* zur Einführung der Salzsoole, sowie mit einem Auslass *D* zur Entfernung der flüssigen Zersetzungsproducte ausgerüstet. Der ganze Boden des Gefässes ist bedeckt mit einer nicht angreifbaren porigen Masse A_2, wie Thon, Glas, Sand, Asbest o. dgl. Hierdurch ist eine sog. elektrolytische Scheidewand hergestellt, welche den Vorgang der Elektrolyse nicht hemmt, aber doch die Vermischung und Wiedervereinigung der Zersetzungsproducte verhindert. Die Trennungswände E E_1 zerlegen

das Gefäss *A* in mehrere Kammern oder Zellen, so dass diese allmählich den freien Flüssigkeitszufluss erhalten und ihn zwingen, abwechselnd über den oberen Rand der einen Trennungswand und unter den unteren der nächsten in seiner Strömung von einem zum anderen Ende des Gefässes zu fliessen. Die Trennungswände können aus gleichem Material wie das übrige Gefäss hergestellt oder auch zum Theil oder gänzlich aus Metall (Fig. 94), wobei sie zugleich die Kathoden für die einzelnen Zellen bilden; andernfalls müssen besondere Kathoden für jede Zelle angeordnet werden, wie a. a. O., an welchem *U* solche besonderen Kathoden aus zusammengefaltetem oder gerolltem Metallblech vorstellen. In jeder Zelle findet sich eine Anode in einer Glocke *F'* eingeschlossen, aus Steingut o. dgl. Die Glocken sind unten offen und reichen in das am Boden des Gefässes liegende poröse Material hinein; sie stützen sich mit den Auszackungen ihrer Unterkanten auf den Boden. Jede Glocke hat für das entweichende Chlor ein Ablassrohr *G*, welches in Höhe des Flüssigkeitsspiegels angebracht ist, um gleichzeitig als Ueberfall für geringe Flüssigkeitsmengen zu dienen, die Schmutzbeimengungen zu entfernen und auch das Entweichen des Chlorgases zu erleichtern. Die Ablassrohre sämmtlicher Glocken führen seitlich aus dem Behälter und münden in ein gemeinsames Rohr *H*, durch welches das Chlorgas in einen geeigneten Sammelraum geführt wird. Die in den Glocken eingeschlossenen Anoden können beliebig beschaffen sein; hier sind solche aus Kohle (A_3 A_4), die zum Theil von einem äusseren Schutzmantel *K* umgeben ist, um ihre Zerstörung durch die doppelte Wirkung des Flüssigkeitsstromes und Chlorgases zu verhindern. Die Salzsoole fliesst in die erste Zelle in einem beständigen Strom, dessen Stärke von der Wirksamkeit des Apparates abhängt; es können mehrere Gefässe miteinander vereinigt werden, um schliesslich eine gesättigte Aetznatronlösung zu erhalten. Die in der ersten Zelle zum Theil zersetzte Flüssigkeit wird durch Ueberfluthen der ersten Trennungswand in die zweite Zelle geleitet, dann durch Unterführung unter der zweiten Trennungswand in die nächstfolgende Zelle und so fort bis zur letzten. (Z. angew. 1895, *56.)

Fig. 93 und 94.



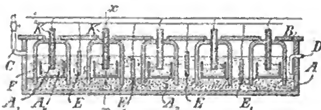


Fig. 95.

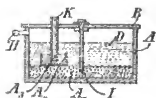


Fig. 96.

Elektrolytischer Zersetzungsapparat. Th. Craney (D. R. P. Nr. 79658) beschreibt einen solchen mit einer aus einem

Drahtgeflecht o. dgl. bestehenden, in Form eines flachen Behälters ausgeführten Kathode. (Z. angew. 1895, *160.)

Elektrolyse von Salzen unter Anwendung von Filterelektroden empfiehlt P. L. Hulin (D. R. P. Nr. 81893). Er will die Ionen unmittelbar und genau in dem Augenblick ihres Entstehens entfernen durch Anwendung poröser einheitlicher Elektroden, welche gleichzeitig die Elektricität leiten und filtrirend wirken und nur auf einer Seite mit dem Elektrolyt in Berührung stehen. Die auf dieser Seite entstehenden Ionen treten alsdann unmittelbar durch den Elektrodenkörper selbst hindurch auf die dem Elektrolyt entgegengesetzte Seite, wo sie in einer Kammer gesammelt und einfach abgelassen werden können. Die Filterelektroden können aus verschiedenen Stoffen gebildet werden, vorausgesetzt, dass dieselben entsprechend ihrer Bestimmung zu wirken im Stande sind. Am häufigsten wird poröse Kohle angewendet, ferner schwammähnliches Metall oder auch die verschiedensten agglomerirten Massen. Diese Agglomerate und schwammigen Metalle können in einem Gitterwerk oder sonst geeigneten Träger (z. B. nach Art eines Trägers für eine negative Accumulatorenelektrode) gehalten werden. Man kann nach dem jeweiligen Erforderniss entweder zwei Filterelektroden oder eine Filterelektrode und eine gewöhnliche Elektrode benutzen. Es können hierbei Scheidewände oder Diaphragmen oder sonstige Anordnungen zur Benutzung gelangen oder nicht. Je nach der Beschaffenheit des Elektrolyten und den physikalischen Bedingungen der Operationen können auch Einrichtungen zum Heizen oder Kühlen, Speise- und Entleerungsrohre, Glocken, Deckel oder Kammern u. dgl. zum Aufsammeln der gasförmigen Ionen oder zur Beseitigung der festen Ionen, welche beide gleichzeitig mit den flüssigen Ionen entstehen, angewendet werden. — Fig. 97 u. 98 zeigen im Schnitt und in oberer Ansicht ein Beispiel eines derartigen Apparates. Ein rechteckiges Gefäss *a* aus isolirender Masse ist durch zwei einander zugekehrte und parallele Platten *b c* aus leitender, poröser Kohle mit Hilfe von Dichtungen *d* an Seitenwänden und Boden in drei Kammern *y x z* getheilt. Die beiden äusseren (Ableitungs-) Kammern *y z* sind an dem Boden mit Auslässen *e* ausgestattet, welche die Ionen nach Auffangbehältern *g h* führen. Die mittlere (Elektrolysirungs-) Kammer *x* wird aus einem Niveaubehälter *f* gespeist, durch welchen der Flüssigkeitsstand in dieser Kammer gleich hoch gehalten wird. Während der Elektrolyse treten an der activen Seite der Filterelektrode die Ionen auf und bilden bei der unmittelbaren Berührung eine flüssige Schicht, welche unter der Wirkung des hydrostatischen Druckes in den Elektrodenkörper eintritt. Dies geschieht ununterbrochen, wie die Elektrolyse; es bilden sich immer weiter parallel vordringende, durch die Berührung mit der

Fig. 97.

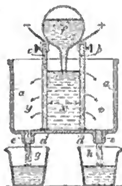
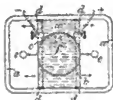


Fig. 98.



Elektrode in Ionen umgewandelte Schichten, welche Umwandlung durch das Ein- und Durchdringen in und durch die Filterelektroden in Folge der dadurch bewirkten innigen Berührung der einzelnen Elektrolyttheilchen mit dem Elektrodenkörper vervollständigt wird, und es gelangen schliesslich elektrolytfreie Ionen in die auf der anderen Seite der Filterelektrode befindliche Entleerungskammer. (Z. angew. 1895, 450.)

Elektrolyse von Salzlösungen. J. Hargreaves und Th. Bird (D.R.P. Nr. 83527) wollen die im Pat. 76047 beschriebenen Apparate verbilligen (vgl. J. 1894, 391). Der neue elektrolytische Apparat ist senkrecht angeordnet und enthält eine Anzahl in den Elektrolyten eingetauchter Elektroden *A* (Fig. 99 u. 100) und eine andere Anzahl freiliegender Elektroden *B*. Das Gehäuse des Apparates wird zweckmässig aus Endwänden C^1 C^x, Zwischenrahmen *C* und Zellen-

Fig. 99.

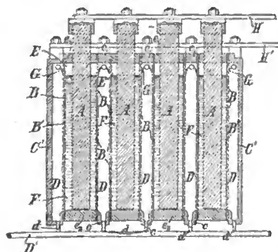
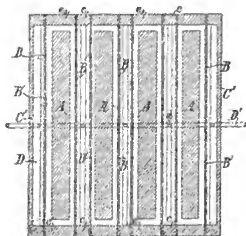


Fig. 100.



wandrahmen *e*, e^1, e^2, e^3 gebildet, welche zweckmässig mittels Bolzen zusammengehalten werden. Wenn die Elektroden parallel geschaltet sind, so können die Endwände und Zwischenrahmen aus Gusseisen oder einem anderen Metall bez. leitenden Material gefertigt sein und die Zellenwandrahmen *e*, e^1, e^2, e^3 aus Schiefer, Glas oder einem anderen Nichtleiter; die freiliegenden Elektroden *B* und die damit vereinigten Diaphragmen B^1 werden zwischen den verschiedenen Gehäusetheilen festgehalten. Die Elektroden können jedoch auch hintereinander geschaltet werden, so dass die Anode (ausgenommen diejenige, welche an die elektrische Leitung angeschlossen ist) mit der zu der nächst vorhergehenden Anode gehörigen Kathode verbunden ist; in diesem Fall ist es nothwendig, die Zwischenrahmen und Endwände aus nicht leitendem Material herzustellen. Die Endwand C^x begrenzt eine Sammelkammer *D* für das erzeugte Product, welche nach der anderen Seite hin durch eine lothrechte Elektrode *B* abgeschlossen ist. Letztere ist nach der entgegengesetzten Elektrode zu mit einem durchlässigen Diaphragma verbunden. Die nächste elektrolytische Zelle *E*, welche wie alle Abtheilungen rechteckig gestaltet ist, wird durch einen Zellenrahmen *e*, e^1, e^2, e^3 umschlossen und enthält den Elektrolyten *F*. Die eingetauchte Elektrode *A* ist durch eine

in der Rahmendecke *e* angeordnete entsprechende Oeffnung hindurchgeführt. Zur Einführung des Elektrolyten und Ableitung entstehender Gase sind in diesen Zellen geeignete Oeffnungen vorgesehen, von welchen in Fig. 99 je eine als punktirter Kreis angedeutet ist. Die andere Seite der Kammer *E* ist durch ein anderes durchlässiges Diaphragma B^1 mit daran angeschlossener Elektrode *B* gegen eine weitere Sammelkammer *D* abgegrenzt, welche von einem Zwischenrahmen *C* umschlossen und gegen die nachfolgende, mit dem Eloktrolyten *F* gefüllte Zelle *E* durch Elektrode *B* und Diaphragma B^1 abgegrenzt ist u. s. w., bis der Apparat ähnlich wie durch Endwand C^x durch eine symmetrische Endwand C^1 nach der entgegengesetzten Seite hin geschlossen ist. Ein solcher Apparat umfasst eine Anzahl von Zellen *E*, welche mit dem Elektrolyten *F* gefüllt sind und in diesen eingetauchte Elektroden *A* enthalten, und eine um eins vermehrte Anzahl von Sammelkammern *D* für das an den parallelen Elektroden *B* erhaltene Product. Die Zellen und die Sammelkammern sind abwechselnd angeordnet. Leitungen $H H^1$ vermitteln die Verbindung der Elektroden mit der Stromquelle. Sobald das Product in Form einer Lösung erhalten wird, sammelt sich dasselbe nicht in den Sammelkammern *D* an, sondern verlässt dieselben sofort durch die Auslassrohre *d* und gelangt in die Hauptabtheilung D^1. In die Sammelkammern *D* werden zweckmässig Flüssigkeitsstrahlen oder Sprühregen *G* eingeführt, um die freiliegenden Elektroden abzuwaschen bez. von denselben die ausgeschiedenen Stoffe zu entfernen; zu gleichem Zweck kann man auch Dampf, Luft oder irgend ein Gas anwenden. Der Apparat kann auch mit nur einer einzigen Elektrolytzelle *E* und zwei Sammelkammern *D* zu jeder Seite derselben ausgestattet sein, in welchem Fall der Apparat zwei Endwände C^x C^1, einen Zwischenrahmen e, e^1, e^2, e^3, zwei freiliegende Elektroden *B* mit daran anliegenden bez. damit verbundenen Diaphragmen B^1 und eine in den Elektrolyten eingetauchte Elektrode *A* besitzt. Die innere Elektrode *A* kann als Anode, die freiliegenden Elektroden *B* können als Kathoden dienen. Man kann auch die Stromrichtung umkehren, so dass die innere Elektrode *A* die Kathode bildet, während die freiliegenden Elektroden *B* alsdann als Anoden dienen. In einem solchen Fall kann man den Apparat zur Elektrolyse von Ammoniumsulfat verwenden. Ammoniak wird alsdann an der inneren Elektrode (*A* in diesem Fall Kathode) in Gasform ausgeschieden, während an den freiliegenden Elektroden (*B* in diesem Fall Anoden) Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird. Die Anoden können alsdann aus Platindrahtgewebe oder aus perforirten Kohlenplatten bestehen. Sobald Hitze für die Zellen zur Anwendung gelangt, vermehrt sich die Menge des entweichenden Ammoniakgases ganz erheblich, welches man ableitet und in gewöhnlicher Weise condensirt.

Elektrolytische Erzeugung von Chlor nach C. Höpfner (D. R. P. Nr. 80 735). Nach Pat. 30 222 werden zur Beseitigung der Polarisation an der Kathode u. a. durch Wasserstoff reducirbare Metallsalzlösungen angewendet. Es soll nun hierzu Kupferchloridlösung benutzt

werden. Es entsteht dann durch die reducirende Wirkung des Stromes Kupferchlorür, das durch die Gegenwart von Chloriden, wie Kochsalz oder Salzsäure entsprechend ihrer Lösungsfähigkeit in Lösung gehalten wird und nach in saurer Lösung durch Einwirkung von Luft oder Sauerstoff erfolgter Oxydation zu Chlorid in dem elektrolytischen Process wieder Verwendung findet, so dass ein Kreisprocess erzielt wird. Die Anwendung des Kupferchlorids an der Kathode soll es ermöglichen, mit einer elektrischen Pferdekraft eine weit grössere Chlorproduction zu erzielen, als ohne dasselbe. Selbstverständlich kann dieses Verfahren in analoger Weise auch für Erzeugung von Brom und Jod dienen.

Elektrolytischer Apparat. Um nach H. Thofehrn (D. R. P. Nr. 81 792) in elektrolytischen Zersetzungsapparaten, bei denen durch Anordnung der einen Elektrode (z. B. Kathode) im unteren Theile und der anderen Elektrode (z. B. Anode) im oberen Theile des Apparates ein Emporsteigen der an der unteren Elektrode (z. B. Kathode) sich entwickelnden Gase und ein Vermischen bez. Verbinden der letzteren mit den an der oberen Elektrode (z. B. Anode) sich entwickelnden Gasen stattfindet, dieses Vermischen bez. Verbinden in einem vorher bestimmten Mischungs- oder Zusammensetzungsverhältnisse sich vollziehen zu lassen, wird in den Apparat ein Schirm eingesetzt, der einen Theil der an der unteren Elektrode entwickelten Gase zur directen Ableitung der letzteren nach aussen abfängt. Der Zersetzungsapparat besteht aus dem durch Deckel 2 (Fig. 101 u. 102) abgeschlossenen Gefässe 1, auf dessen Boden die aus Ringen gebildete Kathode 3 liegt. Durch Oeffnungen 5 im

Fig. 101.

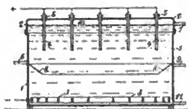
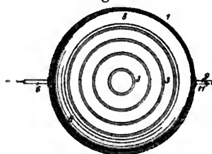


Fig. 102.



Deckel 2 gehen die Anoden 4 hindurch. Durch Rohr 6 wird die zu zersetzende Lösung in das Gefäss eingebracht, während die entwickelten Gase bez. deren Gemisch oder Verbindung durch Stutzen 7 abgeleitet werden, welche Ableitung durch den Druck der im Gefässe stehenden Flüssigkeitssäule oder durch eine besondere Absaugevorrichtung bewirkt werden kann. Ein Schirm 8 fängt einen der Breite desselben entsprechenden Theil der an der Kathode 3 entwickelten Gase ab und leitet sie durch Rohr 9 ab. Die vom Schirme 8 nicht abgefangenen Gase strömen an den Anoden 4 vorbei, in deren Nähe die Vermischung bez. Verbindung mit den oben entwickelten Gasen beginnt und sich bis zum oberen Theil 10 des Apparates fortsetzt. 11 ist ein Rohranschluss zur Entleerung des Apparates. Mit dem Apparat wird z. B. aus angesäuertem

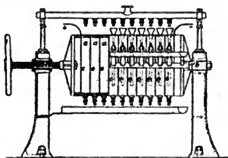
Wasser ein Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff, aus Seesalzlösung ein Gemisch von Chlor und Wasserstoff gewonnen. In letzterem Falle schlägt sich durch den elektrischen Strom an der Kathode 3 das Natrium nieder, welches als Natriumhydroxyd in Lösung geht; hierbei wird eine äquivalente Menge Wasserstoff frei und vereinigt sich bei seinem Aufsteigen mit dem an der Anode 4 entwickelten Chlor. Dieses Gemisch von Chlor und Wasserstoff kann dann durch Rohr 7 abgesaugt werden.

Herstellung unterchlorigsaurer Salze. Nachdem von E. Solvay (D. R. P. Nr. 80 663) festgestellt werden konnte, dass die Gegenwart von Wasserstoff die Absorption des Chlors nicht beeinträchtigt, auch der Wasserstoff reducirende Wirkung bei der Erzeugung von Chlorkalk nicht ausübt, hat er versucht, Chlorkalk in praktischer Weise unter Benutzung des aus der Elektrolyse der Chloride herrührenden Chlor- und Wasserstoffgemisches zu fabriciren, und hat gefunden, dass sich dies erreichen lässt, wenn man nicht einen mit grossen Materialmengen arbeitenden, sondern einen continuirlichen Chlorirungsapparat anwendet, indem hierbei die Explosionsgefahr auf ein Geringstes beschränkt wird. Es gibt bereits mehrere Ausführungsformen derartiger Apparate, bei welchen der Kalk und das Chlorgas einander in Räumen von geringem Fassungsvermögen methodisch entgegengeführt werden. Solvay zieht von diesen die auf der Innenwand mit schraubenlinig verlaufenden Rippen versehenen, etwas geneigt gelagerten, rotirenden Trommeln vor. Derselbe hat ferner festgestellt, dass jegliche Gefahr einer Explosion auch dadurch beseitigt wird, dass man das nicht absorbirte, aus reinem Wasserstoff bestehende Gas beim Austritt aus den Chlorirungskammern auffängt und in solcher Menge dem in diese Kammern einzuführenden Gasgemische zusetzt, als erforderlich ist, um demselben die Fähigkeit zu explodiren zu benehmen. Das im Ueberschuss zugefügte Wasserstoffgas verhält sich vollständig wie ein inertes Gas und das Gemisch wird inexplosiv. Die Continuität des Chlorirungsapparates wird in diesem Falle überflüssig und kann man sich der gewöhnlichen Kammern bedienen. — Für die Fabrikation der übrigen unterchlorigsauren Salze auf nassem Wege und ohne Gasmasse kann das Gemisch aus Chlorgas und Wasserstoffgas unmittelbar verwendet werden. Die Erfahrung, dass sich das Gemisch aus Chlorgas und Wasserstoffgas unter den dargelegten Arbeitsbedingungen gefahrlos ausnutzen lässt, hat für die Construction des elektrolytischen Apparates die werthvolle Folge, dass die Gasdichtigkeit ausserhalb der Flüssigkeit vernachlässigt werden kann.

Apparat zur Elektrolyse von Lösungen mittels doppelpoliger Elektroden von O. Knöfler und F. Gebauer (D. R. P. Nr. 80 617) ist für die technische Elektrolyse aller Art, insbesondere wässeriger Lösungen von Chlormetallen behufs Gewinnung von Bleichlösung bestimmt und so eingerichtet, dass derselbe bei geringstem Raumbedarf und unter geringem Aufwand von elektrischer

Energie selbst bei kleineren Anlagen die Anwendung hochgespannter Ströme gestatten und z. B. ohne Weiteres an jede elektrische Beleuchtungsanlage mit beliebig hoher Betriebsspannung anschliessbar sein soll. Es ist so ermöglicht, eine Dynamomaschine, die während des Abends und der Nachtzeit zur Beleuchtung dient, Tags über zur Elektrolyse, z. B. in Bleichereien und Papierfabriken zur Herstellung der benöthigten Bleichlösung, zu verwenden. — Im Wesentlichen besteht derselbe aus plattenförmigen Elektroden *e* (Fig. 103 bis 106), durch die isolirt dazwischen liegende Rahmen *a* von einander getrennt sind. Die Elektroden können aus beliebigem Metallblech oder auch aus Platten von Kohle, Braunstein, Bleisuperoxyd oder ähnlichem bestehen; die Rahmen werden sehr vortheilhaft aus mit Hartgummi überzogenem Eisen hergestellt, können aber auch aus keramischem Material, wie Thon, Glas, auch Celluloid, wasserdicht gemachtem Holz u. s. w., gefertigt werden. Die Elektroden und Rahmen sind von runder oder eckiger Form und bilden zusammen einzelne abgeschlossene Abtheilungen, welche die zu elektrolysirende Lösung aufnehmen. Die Platten und Rahmen sind nun in einem Gestell nach Art der gebräuchlichen Filterpressen angeordnet. Die Rahmen und Elektroden haben seitlich nasenförmige Ansätze *i*, mittels welcher sie auf den seitlichen, durch Ueberzug mit Hartgummi oder dergleichen isolirten Führungsstangen *b* aufruhen, und werden durch zwei Stirnplatten mit Spindel, ähnlich wie bei der Filterpresse üblich, zusammengepresst, wobei die vollkommene Abdichtung der Rahmen mit den Elektrodenplatten vortheilhaft durch Gummi, Asbest u. s. w. bewirkt wird. Die Rahmen haben je ein Zuführungsrohr, durch das die zu elektrolysirende Flüssigkeit zufliesst, und einen Abfluss, durch den die elektrolysirte Flüssigkeit in gleichem Maasse abfliesst. Ein Vertheilungsrohr führt allen neben einander liegenden Abtheilungen gleichzeitig die frische Lösung zu, während die abfliessende, fertig elektrolysirte von einer Rinne aufgenommen und fortgeführt wird. Anstatt getrennte Platten und Rahmen zu verwenden, kann man jede Platte mit dem zugehörigen Rahmen auch zu einem Ganzen verbinden und zu dem Zweck die Elektroden beiderseitig mit einem vorstehenden Rande versehen, so dass durch Aneinandersetzen der so gestalteten Elektroden ebensolche Ab-

Fig. 103.



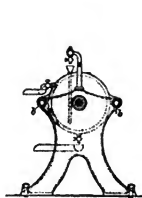


Fig. 104.

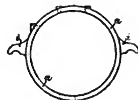




Fig. 105 u. 106.

theilungen entstehen, wie beschrieben. Oder man kann auch die Elektrodenplatte einseitig mit dem Rahmen fest verbinden und erhält so Rahmen, die nur einseitig offen und auf der anderen Seite durch die Elektrodenplatte verschlossen sind. Jedenfalls sollen die Ektrodenplatten als doppelpolige wirken, d. h. ein und dieselbe Platte soll auf der einen Seite als Anode und auf der anderen Seite als Kathode wirken. Es ist dadurch ermöglicht, dass die einzelnen Elektroden nicht, wie bisher bei technischen elektrolytischen Zersetzungsapparaten üblich, zu einander parallel, sondern auf Spannung geschaltet werden, indem nur die erste und letzte Elektrodenplatte eines jeden Systems, d. h. einer Reihe von nebeneinander liegenden Elektroden, mit je einem Pole der Stromquelle verbunden ist. Die Stromleitung wird so nur durch die Flüssigkeit zwischen den Elektroden und durch die ganze Fläche der letzteren bewirkt, und stets sind die der positiven Endelektrode zugekehrten Seiten Kathoden, die der negativen Endelektrode zugekehrten Seiten Anoden. Es stellt also jede der durch die Elektroden und Rahmen gemeinschaftlich gebildeten, mit der zu elektrolysirenden Flüssigkeit gefüllten Abtheilungen eine elektrolytische Zersetzungszelle dar, und in allen einzelnen Zellen geht die Elektrolyse im Sinne des Faraday'schen Gesetzes vor sich. Die elektrochemische Production ist in allen Fällen die gleiche und wächst, abgesehen von der für alle Zellen gleichen Stromstärke, genau proportional in dem Maasse, wie man mehr Zellen hintereinander schaltet, also mit der Betriebsspannung. Ganz besonders soll sich die Anordnung in dem Falle der Verwendung von Platinelektroden bewähren. Bekanntlich scheiterte die allgemeine Einführung des Platins als Elektrodenmaterial bislang an dem hohen Gestehungspreis. Bei der bisher üblichen Schaltungsweise musste das Elektrodenmaterial im Verhältniss zu seiner Oberfläche einen sehr grossen Querschnitt haben, damit der Strom ohne zu grosse Spannungsverluste in den Elektrolyten eingeleitet werden konnte. Platinplattirtes anderes Material hat sich auch nie bewährt. Anders hier. Bei dem vorliegenden Apparat bildet die ganze Fläche den Leitungsquerschnitt; es gestatten Platinbleche von nur 0,01 mm Dicke, durch die man bei anderer Schaltung nur einige Ampères durchschicken könnte, die Anwendung von Hunderten von Ampères, und es ist nun ermöglicht, bei 100 qcm Oberfläche 10 und mehr Ampères öconomisch zur Wirkung zu bringen.

Darstellung von chlorsauren Alkalien durch Elektrolyse der Elektricitäts-Actiengesellschaft vorm. Schuckert & Cp. (D. R. P. Nr. 83536). Bei der Herstellung von Chlor und Alkali durch elektrolytische Zersetzung der Chloride und weitere Verarbeitung der erhaltenen Producte zu chlorsauren Alkalien auf chemischem Wege treten in allen Theilen des Betriebes mehr oder weniger grosse Schwierigkeiten auf und es entstehen Verluste. Die Ausbeute an Aetzkali und Chlor ist bei weitem nicht so gross, als der angewendeten Stromstärke entspricht. Das Auffangen des Chlorgases ist mit vielen Unzuträglichkeiten verbunden und erfordert grosse um-

fangreiche Anlagen. Man hat daher versucht, unter Beibehaltung des Diaphragmas die alkalische Kathodenflüssigkeit, welche also Aetzalkali und Alkalichlorid enthält, zur Anode zu leiten und hierin das Chlor zu entwickeln, welches dann sofort chlorsaure Alkalien bilden würde. Hierbei ergibt sich aber eine ausserordentlich schlechte Ausbeute an Chlor an der Anode, und ausserdem erweisen sich in der stark alkalischen Lösung nur Platinelektroden als dauernd widerstandsfähig. Auch ist bereits die Herstellung von Chlorat aus dem Chlorid in Bädern ohne Diaphragmen und bei erhöhter Temperatur versucht worden, doch hat sich daraus bis jetzt keine technisch verwendbare Methode herleiten lassen. Nach vorliegendem Verfahren wird nun ebenfalls in Bädern ohne Diaphragma und bei erhöhter Temperatur (zweckmässig von 40 bis 100° unter Anwendung von Strömen von 500 bis 1000 Amp. Stromdichte auf 1 qm) gearbeitet, doch wird als Elektrolyt eine mässig concentrirte Chloralkalilösung verwendet, welche durch Zusatz von 1 bis 5 Proc. doppelkohlensaurer Alkalien derart alkalisch gehalten wird, dass die Alkalität an der Anode stets wesentlich von kohlensauren Alkalien herrührt. Durch letzteren Umstand wird nicht nur das Auftreten der für die Anodenkohlen schädlichen freien Aetzalkalien vermieden, sondern es wird auch eine höhere Chlorausbeute erzielt. Denn wegen ihrer grossen Leistungsfähigkeit betheiligen sich freie Aetzalkalien bedeutend stärker an der Stromleitung als Chloride und kohlensaure oder doppelkohlensaure Alkalien. Die Alkalicarbonate werden allerdings auch durch den Strom zersetzt. Es bildet sich an der Kathode Aetzalkali, an der Anode Sauerstoff und Kohlensäure. Diese Kohlensäure vereinigt sich mit dem von der Kathode kommenden Aetzalkali zu Carbonat, in geringerer Menge auch mit dem vorhandenen Carbonat zu Bicarbonat. Um bei einer gegebenen Stromdichte möglichst viel Chlorid durch den Strom zu zersetzen, muss man den Gehalt der Lösung an Alkalicarbonaten so gering wählen, als die secundäre chemische Reaction der Chloratbildung aus Alkalicarbonat und dem primär abgeschiedenen Chlor eben zulässt. Wie bekannt, bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf viel Alkali vorzugsweise Chlorsäure, während bei wenig Alkali unterchlorige Säure gebildet wird. Diese letztere geht zwar durch die Wärme des Bades von selbst in Chlorsäure über, doch wird sie auch zum Theil zur Kathode gelangen, wo sie dann zu einfachem Chlorid reducirt wird. Schon einige Zehntelprocent unterchlorige Säure im Bade üben einen sehr merkbar schädlichen Einfluss auf die Ausbeute an Chlorsäure aus. Es sind nun bei dem vorliegenden Verfahren die Verhältnisse so gewählt, dass die geringe angewendete Menge Carbonat ausreichend ist, um bei den gegebenen Stromdichten und Temperaturen die sofortige Bildung von Chlorsäure zu veranlassen und das Auftreten von unterchloriger Säure in der Lösung auf Spuren zu beschränken, während andererseits wegen der geringen Mengen des Carbonats auch nur eine geringe Betheiligung derselben an der Elektrolyse stattfinden kann.

Die erwähnte, durch Carbonate bedingte Alkalität kann durch beständige oder durch zeitweise Zufuhr von kohlensauren Salzen oder reiner Kohlensäure unterhalten, eine zu grosse Alkalität durch Salzsäure abgestumpft werden. Statt der kohlensauren Salze können auch organische Verbindungen dem Bade zugeführt werden, welche durch Oxydation an der Anode Kohlensäure liefern. Hierzu verwendet man die Fett- oder Oxyfettsäuren, insbesondere Essigsäure und Oxalsäure, oder Kohlenhydrate, wie Saccharose, Dextrose oder Dextrin, welche selbst nicht leitend sind, aber schnell in Producte gespalten werden, die dann bei weiterer Oxydation Kohlensäure ergeben. Geeignet für den Process sind überhaupt alle löslichen organischen Körper, so lange dieselben nur in ganz geringer Menge dem Elektrolyten zugefügt werden. — Zur Ausführung des Verfahrens wird nun eine mit 2 bis 3 Proc. Kaliumbicarbonat versetzte, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Kaliumchlorid in einem Thon- oder Eisengefäss mit Platin- oder Kohlenelektroden unter zeitweisem Einleiten von Kohlensäure der Elektrolyse unterworfen, wobei man sich in Bezug auf Stromstärke und Temperatur innerhalb der angegebenen Grenzen zu halten hat. Anfänglich ist die Ausbeute an Chlorat am grössten und sinkt mit zunehmendem Gehalt an Chlorat. Man unterbricht daher den Process, sobald der Stromverbrauch für das weiter zu bildende Chlorat eine durch die Kosten der Betriebskraft bestimmte Grenze überschreitet. Die Lösung wird dann abgezogen und es krystallisirt der grösste Theil des gebildeten Kaliumchlorats aus. Die Mutterlauge geht von neuem in den Betrieb zurück. — Bei der Darstellung von chlorsaurem Natron wird die das Natriumchlorat enthaltende Kochsalzlösung eingedampft und das sich in der Wärme ausscheidende Kochsalz ausgeschöpft. Dasselbe enthält stets etwas Natriumchlorat und wird nachher zur Herstellung einer neuen Natriumchloridlösung für die Bäder verwendet. Das Natriumchlorat wird aus der zurückbleibenden Mutterlauge gewonnen.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Chloraten und Bromaten bringt man nach H. Blumenberg (D. R. P. Nr. 80 395) eine wässerige Lösung eines Bromids oder Chlorids in ein

Fig. 107.

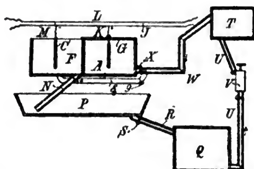
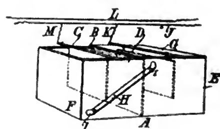


Fig. 108.



Gefäss A (Fig. 107 u. 108), welches durch eine poröse Scheidewand B in die positive und negative Kammer E und F, welche die Anode D und

Kathode *C* enthalten, getheilt ist. Die positive Kammer *E* ist mittels eines Deckels *G* luftdicht geschlossen. Aus dem oberen Theil dieser Kammer führt eine mit Verschlussorgan *I* ausgestattete Leitung *H* nach dem unteren Theil der negativen Elektrodenkammer *F*, aus welcher eine ebenfalls mit Verschlussorgan *O* versehene Ableitung *N* nach dem zur Aufnahme der abgesetzten Bromate oder Chlorate bestimmten Behälter *P* führt. Dieser wiederum ist durch die verschliessbare Leitung *SR* mit einem zur Aufnahme der aus dem Verfahren verbleibenden Flüssigkeit dienenden Behälter *Q* verbunden, welcher durch Leitung *U* und Pumpe *V* mit dem Regenerirbehälter *T* in Verbindung steht. Dieser ist durch eine abschliessbare Leitung *XW* bez. 9, 8 mit der positiven bez. negativen Elektrodenkammer *E* bez. *F* verbunden. — Bei der Elektrolysirung des betreffenden wässerigen Elektrolyten, z. B. einer wässerigen Chlorkaliumlösung, bildet sich in der positiven Elektrodenkammer Chlor und in der negativen Elektrodenkammer Aetzkali. Das in der geschlossenen Kammer *E* frei werdende Chlor gelangt durch Rohr *H* in die Flüssigkeit der Kammer *F* und setzt daselbst das Aetzkali in Kaliumchlorat und Kaliumchlorid um. Der so umgesetzte Elektrolyt gelangt in das Absetzgefäss *P*, in welchem sich das Chlorat absetzt, während der ausgenutzte Elektrolyt in den Behälter *O* abgelassen wird, von wo derselbe mittels Pumpe *V* nach dem Kaliumchlorid enthaltenden Regenerirbehälter *T* geführt wird, um sich wiederum mit dem zu elektrolysirenden Salz anzureichern und alsdann den Elektrolysirungskammern wieder zugeführt zu werden, so dass der Process wiederholt bez. ununterbrochen weitergeführt werden kann. — Der frei werdende Wasserstoff bewirkt leicht eine Polarisation der negativen Elektrode. Um dieses zu verhindern, kann man dieselbe in Bewegung versetzen bez. rütteln. Anderenfalls würde ein Theil des zum Elektrolysiren bestimmten elektrischen Stromes diese Polarisation zu überwinden suchen und dabei eine Erhöhung der Temperatur des Bades auf etwa 50° veranlassen. Ausserdem muss auch der Wasserstoff nach Möglichkeit beseitigt werden, um seine Vereinigung mit dem Chlor zu Chlorwasserstoffsäure zu verhindern, welche das Aetzkali wieder in Chlorkalium umwandeln würde. Der elektrische Strom bedarf nur einer genügend hohen Spannung, um die Affinität des Halogens zu der Base zu überwinden. Um etwa gebildetes Hypochlorit in Kaliumchlorat umzusetzen, empfiehlt es sich, das Bad mit einer Temperatur von etwa 50° anzuwenden.

Betriebskosten einer elektrolytischen Anlage für Alkali und Chlor berechnet C. Haeussermann (Z. Elektr. 1895, 21), für tägliche Herstellung von 50 hk Aetznatron in 96proc. Waare neben der entsprechenden Menge Chlorkalk. Aetzkali stellt sich im Verhältniss von 40 : 56 günstiger.

1. Energiebedarf. 1 Ampère liefert bei 80 Proc. Nutzeffect in 1 Stunde 1,19 g NaOH und 1,05 g Cl, in 24 Stunden somit 28,56 g NaOH und 25,2 g Cl. Demgemäss muss der Strom, welcher innerhalb 24 Stunden 1 k NaOH produciren soll, eine Stärke von 35 Amp. besitzen.

Zur Ueberwindung des Widerstandes an den Bädern ist eine Spannung von 3,5 Volt erforderlich, so dass sich der dauernde Arbeitsaufwand auf 3,5 . 35 = 122,5 V.-A. stellt.

Für die Herstellung von 5000 k NaOH sind somit 5000 . 122,5 = 612,5 Kilowatttage = $\frac{612\,500}{736}$ = 832 elektr. Pf. von je 24 Stunden nothwendig. Gleichzeitig werden, wenn man die unbedeutendee Chloratbildung vernachlässigt, 0,0252 . 35 . 5000 = 4410 k Cl erhalten, welche unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Verluste in den Leitungen und in den Absorptionsapparaten etwa 12 500 k 35proc. Chlorkalk liefern.

Rechnet man 1 elektr. Pf. = 1,1 Maschinenpferdekräfte, so beziffert sich der zum Betrieb der Dynamomaschinen erforderliche Kraftbedarf zu 915 eff. Pf. Ausser diesen 915 Pf. dürften weiterhin noch 85 Pf. zum Betrieb von Motoren für die übrige maschinelle Einrichtung, wie Wasser-, Vacuum- und Laugepumpen, Hebevorrichtungen, Centrifugen, sowie für die Lichtanlage erforderlich sein.

Demgemäss stellt sich der Kraftbedarf für die ganze Anlage bei 24stündigem Betriebe auf 1000 Pf. (24 Pferdekraftstunden liefern 5 k NaOH).

Wenn man davon ausgeht, dass grosse Dampfmaschinen moderner Construction für 1 Pf. und Stunde nicht mehr als 0,8 k Steinkohlen verbrauchen, so sind für den 24stündigen Betrieb der Motoren 0,8 . 24 . 1000 = 19 200 k Kohlen nothwendig, welche bei einem Preise von 1,20 Mk. für 100 k 230,4 Mk. kosten.

Ausserdem müssen noch die Löhne für das Heizer- und Maschinenpersonal, die auf Grund eines Jahresdurchschnitts zu ermittelnden Ausgaben für Reparaturen, Schmiermaterial u. dgl., sowie der Betrag der Amortisation, deren Höhe u. a. von dem jeweiligen Buchwerthe der Einrichtung abhängt, in Rechnung gestellt werden. Eine einigermaassen zuverlässige Vorausberechnung dieser Posten im Einzelnen ist der Natur der Sache nach nicht möglich. Es wurde deshalb von der Aufstellung eines detaillirten Voranschlags ganz abgesehen und an Stelle einer auf rationeller Basis beruhenden Ziffer ein willkürlich bestimmter Betrag in Ansatz gebracht. Bei derartigen Calculationen erscheint nämlich die Annahme zulässig, dass die Unkosten, welche durch die Umwandlung der chemischen Energie der Kohlen in elektrische verursacht werden, ungefähr eben so gross sind, wie die Kosten der in der gleichen Zeit verfeuerten Kohle, wenn man von mittleren Kohlenpreisen ausgeht.

Lässt man auch im vorliegenden Falle diese rohe Berechnungsweise gelten, so würden für je 100 k verfeuerter Kohle noch 1,20 Mk., für 19 200 k somit 230,4 Mk. in Rechnung zu stellen sein. Dabei ist dann die Frage, ob die zum Betriebe der Pumpen u. s. w. erforderlichen 85 Pf. direct oder indirect abgenommen werden, offenbar ziemlich belanglos.

Die Gesammtkosten des 24stündigen Betriebs der 1000pferdigen Anlage würden sich somit auf 230,4 + 230,4 = 460,8 Mk. belaufen. Um welchen Betrag diese Zahl bei Benutzung von Wasserkraft zu reduciren ist, muss dahingestellt bleiben.

2. Salzbedarf. 100 k NaOH erfordern theoretisch 146,2 k und bei Annahme eines Verlustes von 10 Proc. für in der fertigen kaustischen Soda enthaltenes NaCl, Unlösliches u. s. w. 160 k Steinsalz. Für 5000 k NaOH sind somit 8000 k Steinsalz nothwendig, welche à 1,50 Mk., für 100 k 120 Mk. kosten. Steht gesättigte Soole zur Verfügung, so kann dieselbe eventuell direct als Kathodenflüssigkeit dienen, wodurch, abgesehen von den sonstigen Vortheilen, die Kosten für das Lösen des Steinsalzes erspart werden.

3. Bedarf an Kohlen zum Eindampfen der Laugen und zum Schmelzen der kaustischen Soda. Die Laugen enthalten in dem Zustande, in welchem sie von den Bädern kommen, im Liter etwa 80 g NaOH neben einer für die Rechnung nicht in Betracht kommenden Menge von Chlornatrium. Hieraus ergibt sich das Volumen der innerhalb 24 Stunden aufzuarbeitenden Laugen zu etwa 63 cbm.

Um eine an NaCl möglichst arme kaustische Soda zu erhalten, muss die Flüssigkeit zunächst auf etwa 1,45 spec. Gew. eingedampft werden, wobei das auch in heisser concentrirter Lauge schwer lösliche Kochsalz ziemlich vollständig ausfällt. Nach der Entfernung des Salzes, welches durch Abschleudern oder Nutschen von der anhängenden Lauge befreit und dann wieder den Bädern zugeführt wird, erfolgt das Entwässern oder Schmelzen der kaustischen Soda.

Zum Einengen schwacher Natronlaugen bis zum spec. Gewicht von 1,45 wird man heute ausschliesslich Vacuumverdampfapparate benutzen (Lunge: Sodaindustr. S. 657), unter welchen diejenigen mit continuirlicher Satzabführung (Neumann und Esser, D. R. P. Nr. 75421) für den vorliegenden Zweck besonders geeignet erscheinen. In diesen Apparaten können nach den Angaben von Kaufman (Z. Ingen. 1892, 805) mit 1 k Kohle 20 k Wasser aus dünnen Laugen verdampft werden. Da aus den Laugen zunächst etwa 50 cbm Wasser zu entfernen sind, so berechnet sich (einschl. Vacuumpumpen) ein Bedarf von 2500 k Kohlen, welche 30 Mk. kosten.

Das schliessliche Concentriren der Laugen und das Schmelzen der kaustischen Soda wird in offenen gusseisernen Kesseln vorgenommen. Hierfür ist nach Morrison (Lunge a. a. O. S. 698) für 1 t kaustische Soda 1 t Kohlen erforderlich. Für 5000 k kaustische Soda bedarf man somit 5000 k Kohlen zum Preise von 60 Mk.

4. Bedarf an gebranntem Kalk. Zur Herstellung von 100 k Chlorkalk sind 60 k, von 12500 k somit 7500 k gebrannter Kalk erforderlich. Stellt man die 100 k gebrannten Kalk mit 1,50 Mk. in Rechnung, so beziffert sich die tägliche Ausgabe für Kalk auf 112,50 Mk.

5. Emballage. Der Preis der zum Verpacken von 1000 k kaustischer Soda nothwendigen eisernen Trommeln betrug nach Lunge (a. a. O. S. 699) 16 Mk. Diese Zahl kann heute (namentlich wenn man die Trommeln im eigenen Betriebe herstellt) unbedenklich auf 12 Mk. reducirt werden, so dass für die Emballage der täglichen Production an kaustischer Soda 60 Mk. einzusetzen sind.

Die Fasstage für 1000 k Chlorkalk stellt sich nach Lunge (Sodaindustr., I. Aufl., Bd. II, S. 831) auf 17 Mk; für 12500 k somit auf 212,50 Mk.

6. Arbeitslöhne. Die Arbeitslöhne für die Herstellung von 100 k kaustischer Soda aus Ammoniaksoda betragen nach Lunge (II. Aufl., Bd. II, S. 700) 0,90 Mk. Legt man diese Zahl auch der vorliegenden Calculation zu Grunde, so stellen sich die Löhne für das Eindampfen, Schmelzen und Verpacken der Tagesproduction auf 45 Mk.

In Bezug auf die Arbeitslöhne für Chlorkalk findet sich eine Angabe in Lunge (I. Aufl., Bd. II, S. 831), nach welcher sich die Löhne für 100 k Chlorkalk beim Weldonverfahren einschliesslich Kessel- und Maschinenbetrieb auf 1 Mk. belaufen. Da aber im vorliegenden Fall die Löhne für den Kessel- und Maschinenbetrieb ausgeschieden sind und an dieser Stelle nur die Löhne für das Löschen und Sieben des Kalkes, für das Beschicken und Entleeren der Chlorkalkkammern oder event. für das Bedienen des mechanischen Chlorkalkapparates von Hasenclever, sowie für das Verpacken des fertigen Productes in Betracht kommen, so wird man mit einem wesentlich geringeren Betrag ausreichen. Nimmt man die Hälfte der oben genannten Summe, 0,50 Mk. für 100 k Chlorkalk an, so sind insgesammt 62,50 Mk. auszuwerfen.

Was die übrigen Arbeiten, wie das Lösen des Salzes, das Füllen und Abziehen der Bäder, den Betrieb der Montejus, sowie die Handlangerdienste für Transport innerhalb der Fabrik u. s. w. betrifft, so ist man lediglich auf Schätzungen angewiesen. Man wird aber eher zu hoch als zu niedrig greifen, wenn man hierfür ein Personal von 25 Mann einschliesslich Aufseher in Anschlag bringt, welche bei einem durchschnittlichen Tagelohn von 3 Mk. 75 Mk. kosten.

7. Reparatur. Die Kosten der Reparatur für den nicht dem Kraftbetrieb dienenden Theil der Anlage werden in Ermangelung von Anhaltspunkten einschliesslich der Löhne für die Handwerker sowie der Ausgaben für den Ersatz der

Anoden und Diaphragmen u. s. w. willkürlich zu 1 Mk. für 100 k Fabrikat angenommen, was bei 17 500 k die Summe von 175 Mk. den Tag ergibt.

8. Amortisation. Die Immobilien der Gesammtanlage bestehen (wenn man Wohnhäuser ausser Betracht lässt) aus: Verwaltungsgebäude, Kessel- und Maschinenhaus mit Schornstein, Löseraum, Gebäude für die elektrolytischen Bäder, Concentrations- und Schmelzhalle, Chlorkalkhaus mit Schuppen, Magazinen, Werkstätten, Arbeiter-Badeanstalt, Brunnenschacht u. s. w. Unter der Voraussetzung, dass die Gebäude einen Flächenraum von 12 000 qm bedecken und dass das Ueberbauen von 1 qm durchschnittlich 30 Mk. kostet, würde die Bausumme 360 000 Mk. betragen, wozu noch 40 000 Mk. für die übrigen Erfordernisse (Brunnenschacht, Schornstein, Umgrenzung u. s. w.) treten.

Die 5proc. Amortisation von 400 000 Mk. beträgt für das Jahr 20 000 Mk., für den Tag 57,15 Mk. Die (10proc.) Amortisation der Kraftanlage ist in den täglichen Betriebskosten dieser Anlage inbegriffen, so dass hier nur der für die Amortisation der übrigen Einrichtung erforderliche Betrag zu ermitteln bleibt. Infolge des Mangels an Angaben über die Construction und Anordnung der einzelnen Teile der Einrichtung, insbesondere der elektrolytischen Bäder, lassen sich auch die Kosten der Anschaffung, Fundamentirung und Montage nicht berechnen. Man ist deshalb, um überhaupt zu einem Resultat zu gelangen, genöthigt, hierfür eine Summe in Ansatz zu bringen, für welche die Apparatur einschliesslich allem Zubehör zweifellos beschafft werden kann. Vergegenwärtigt man sich, dass neben elektrolytischen Bädern, deren Anoden aus Retortengraphit bestehen sollen, Vorrichtungen zum Lösen des Salzes, zum Eindampfen der Laugen, zur Herstellung des Chlorkalks, zum Betrieb der Werkstätten u. s. w. vorhanden sein müssen, so wird unter Berücksichtigung der Grössenverhältnisse der Anlage die runde Summe von 600 000 Mk. als reichlich, aber nicht als übermässig hoch bemessen erscheinen. Amortisirt man, wie bei derartigen Anlagen üblich, mit 10 Proc., so ergibt diese für das Jahr 60 000 Mk. und für den Tag 171,42 Mk. Die Amortisation erfordert somit insgesammt 228,57 Mk.

Nachdem im Vorstehenden die Gestehungskosten von 5000 k kaustischer Soda und 12 500 k Chlorkalk im einzelnen mit einem mehr oder weniger hohen Grad von Wahrscheinlichkeit nachgewiesen sind, sollen dieselben zusammengestellt und addirt werden.

1. Energiebedarf . . .	460,80 Mk.
2. Salzbedarf	120,—
3. Kohlenbedarf . . .	90,—
4. Kalkbedarf	112,50
5. Emballage	212,50
6. Arbeitslöhne . . .	182,50
7. Reparatur	175,—
8. Amortisation . . .	228,57
Summa	1581,87 Mk.

Zu diesen Gestehungskosten kommen noch die Generalunkosten, zu welch letzteren die Gehälter für Vorstand, Betriebs- und Bureaubeamte, die Ausgaben für Vergütungen, Bureaukosten, Provisionen, Frachten, Versicherung, Krankenkasse, Wohlfahrtseinrichtungen, Steuern u. s. w. zu zahlen sind.

Die Generalunkosten lassen sich nicht zum Voraus berechnen; immerhin wird man dieselben bei einem Unternehmen der besprochenen Art auf etwa 25 Proc. (oder mehr) der Gestehungskosten zu veranschlagen haben.

Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen. Nach Versuchen von P. Schoop (Z. Elektr. 1895, 227) ist die Ausbeute an wirksamem Chlor um so geringer, je grösser die Stromdichte gewählt wird. Einer Stromdichte von etwa 42 Amp. für 1 qm Anodenfläche entsprechen etwa 82 Proc. Ausbeute. Einer Stromdichte von etwa 70 Amp. auf 1 qm

Anodenfläche entsprechen etwa 72 Proc. Ausbeute. Einer Stromdichte von etwa 150 Amp. auf 1 qm Anodenfläche entsprechen etwa 48 Proc. Ausbeute. Dabei war die Kathodenfläche stets gleich gross wie die Anodenfläche und die Concentration und Temperatur der Chlorcalciumlösung überall annähernd gleich gross. So wie es sich aber um die Herstellung concentrirter Bleichflüssigkeiten handelt, wird die Nutzwirkung geringer. Auch bei Elektrolyse einer 3proc. Kochsalzlösung nimmt mit zunehmender Stromdichte die Ausbeute an Bleichchlor ab.

Zur Herstellung von Kaliumchlorat empfiehlt F. Oettel (Z. Elektr. 1895, 474) eine 20proc. Chlorkaliumlösung mit 2 bis 4 Proc. Kaliumhydrat versetzt. Als Kathode kann Nickelblech, als Anode muss aber Platinblech verwendet werden. Bei einer Stromdichte von 700 Amp. und bei 3,3 Volt, ohne Verwendung einer Membran, werden dann 52 Proc. des Stromes ausgenutzt, so dass 1 Pf. von 736 Volt-Amp. 88,14 g Kaliumchlorat liefert (vgl. J. 1894, 406). Bez. der einzelnen Versuche muss auf die Quelle verwiesen werden. Die Abhängigkeit der Ausbeute sowie der Vertheilung des wirksamen Chlors von den verschiedenen Versuchsbedingungen, geht aus der folgenden Tabelle hervor. Die Zahlen vor den Klammern bedeuten die mittlere Stromausbeute bei der benutzten Strommenge von etwa 2 Ampèrestunden. Die neben der Klammer stehenden Zahlen geben die Vertheilung des wirksamen Chlors an, wobei die obere Zahl das als Hypochlorit, die untere Zahl das als Chlorat vorhandene bezeichnet. Die erste Spalte z. B. bedeutet also: Wie der Versuch ergibt, erhält man bei der Elektrolyse einer neutralen kalten 20proc. Chlorkaliumlösung mit einem Stromverbrauch von 2 Ampèrestunden, einer Anodenstromdichte von 1460 Amp. und einer Kathodenstromdichte von 1460 Amp. auf 1 qm eine mittlere Stromausbeute von 51,4 Proc., und zwar ist das erhaltene wirksame Chlor so vertheilt, dass 82,9 Proc. desselben als Hypochlorit, 17,1 Proc. desselben als Chlorat in der erhaltenen Endlauge vorhanden sind.

		20procentige KCl-Lösung								
		neutral			+ 1 Proc. KOH			+ 4 Proc. KOH		
D_a = 1460 Amp.	kalt	51,4	82,9	17,1	65,5	48,6	51,4	61,6	4,9	95,1
D_k = 1460 Amp.	heiss	46,5	58,0	42,0	59,5	2,9	97,1	54,4	1,8	98,2
D_a = 146 Amp.	kalt	52,8	43,6	56,4	64,1	2,9	97,1	58,9	1,2	98,8
D_k = 1460 Amp.	heiss	53,7	27,5	72,5	43,0	7,6	92,4	32,7	13,2	86,8
D_a = 1460 Amp.	kalt	17,4	76,9	23,1	35,4	17,2	82,8	54,8	0,5	99,5
D_k = 146 Amp.	heiss	23,1	44,1	55,9	54,2	0,6	99,4	52,5	0,2	99,8

Während sich bei der Elektrolyse neutraler Lösungen stets viel Hypochlorit bildet, welches sich theilweise in der Endlauge vorfindet, theilweise aber auch ununterbrochen vom Strom reducirt wird, verläuft in alkalischer Flüssigkeit die Reaction vorwiegend so, dass Chlorat entsteht. Das Hypochlorit verschwindet zwar nicht vollständig, wie die Prüfung der Endlaugen sowie auch die Reductionsverluste ergeben, aber seine Menge tritt so zurück, dass es neben dem gleichzeitig entstandenen Chlorat fast völlig verschwindet. Ferner zeigt es sich, dass mit dieser Chloratbildung in alkalischer Lösung eine sehr lebhafte Wasserzersetzung, also Sauerstoffentwickelung, einhergeht, bedeutend grösser, als sie je in neutraler Lösung unter sonst gleichen Umständen beobachtet wurde. Diese gleichzeitige Wasserzersetzung scheint eine mit der Chloratbildung innig zusammenhängende Erscheinung zu sein: mit abnehmender Wasserzersetzung steigt die Menge des Hypochlorits, mit zunehmender Wasserzersetzung steigt die Menge des Chlorats. Obgleich aller Wahrscheinlichkeit nach bei den Versuchen die höchste überhaupt zu erzielende Ausbeute noch nicht erreicht wurde, so scheint es doch für eine einigermaassen glatte Bildung von $KClO_3$ nöthig zu sein, dass mindestens 30 Proc. des angewandten Stromes Wasserzersetzung bewirken muss; die höchste Ausbeute würde somit 70 Proc. betragen.

Von maassgebendem Einfluss auf die Vertheilung des Stromes und damit auf den Verlauf der Reactionen sind die drei Factoren: Alkalität, Temperatur und Stromdichte. — Ueberall die Stromdichte $D_a = D_k = 1460$ Amp. angenommen, beträgt die Wasserzersetzung 20 Minuten nach Beginn: 2, 20, 31, 35 Proc., je nachdem die Lauge neutral ist oder 1, 2 bez. 4 Proc. KOH enthält. Der Zusatz von Alkali begünstigt also die Wasserzersetzung, und zwar wirkt der erste Zusatz am stärksten. Wenn auch bei der Elektrolyse in neutraler Lösung eine sich allmählich steigernde Wasserzersetzung auftritt, als deren Basis das gebildete Hypochlorit und Chlorat zu betrachten ist, so erreicht sie doch nicht den Betrag, wie bei Gegenwart von freiem Alkali. Zu Ende des ersten Versuchs, wo in den Stromwirkungen Gleichgewicht eingetreten ist, bleibt sie bei 14 Proc. stehen, in der Lauge mit 1 Proc. KOH setzt sie bereits mit 19 Proc. ein und erhebt sich bis 27 Proc. Wie erwähnt, nimmt in dem Maasse, als die Wasserzersetzung steigt, die Bildung von Hypochlorit ab, und damit fallen auch die Reductionsverluste. Die letzte Messung des Reductionsbetrages, sowie das in der Endlauge vorhandene bleichende Chlor geben einigen Anhalt für die Bildung von Hypochlorit.

Eine Erhöhung der Temperatur wirkt im Allgemeinen ebenso, wie eine Vermehrung des freien Alkalis: bei zunehmender Wasserzersetzung wird mehr Chlorat, weniger Hypochlorit gebildet. Als besonders charakteristisch mögen die ersten Versuche mit 1 Proc. KOH herangezogen werden. $D_a = D_k = 1460$ Amp.

	Wasser-zersetzung	Reduction	Bleichendes Chlor in der Endlauge	Chlor-verhältniss
kalt	20 bis 27 Proc.	7 bis 15 Proc.	0,945 g	48,6 : 51,4
heiss	35 „ 36 „	5 „ 6 „	0,048 „	2,9 : 97,1

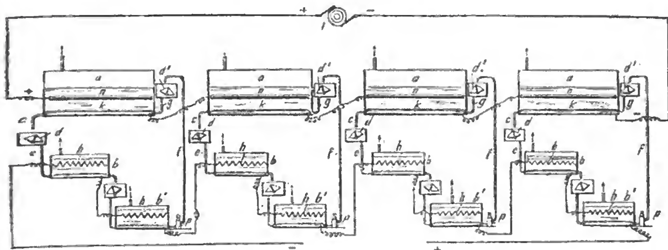
In den meisten Fällen nimmt die gesammte Stromausbeute durch das Erwärmen etwas ab, weil ein grösserer Theil des Stromes Wasserzersetzung bewirkt. — Bei der Stromdichte müssen wir zwischen den beiden Polen unterscheiden. Da bei geringer Kathodenstromdichte die Reductionswirkung des Stromes begünstigt wird, die Basis für eine Reductionswirkung des Stromes aber so gut wie ausschliesslich das Hypochlorit ist, so muss eine geringe D_k bei den Versuchsbedingungen sehr schädlich sein, welche die Hypochloritbildung begünstigen, also bei neutraler oder schwach alkalischer Lösung in der Kälte. Da in der Wärme die Bedingungen für die Chloratbildung günstiger sind, das Hypochlorit also etwas zurücktritt, so ist bei dem in der Wärme ausgeführten Versuch der Verlust etwas geringer, als bei dem entsprechenden Versuch. Sind die Versuchsbedingungen so gewählt, dass nur geringe Mengen Hypochlorit auftreten, also stark alkalische Lösung und niedere Temperatur oder schwächer alkalische Lösung und höhere Temperatur, so ist eine niedrige Kathodenstromdichte weniger schädlich. — Die Vergrösserung der Anodenoberfläche, also Verringerung der Anodenstromdichte, bewirkt im Allgemeinen eine Steigerung der Wasserzersetzung, hat also den gleichen Erfolg wie eine Vermehrung von Alkali oder wie eine Temperatursteigerung. Dieses Verhalten ist nicht befremdend, wenn man bedenkt, dass die Wasserzersetzung eine elektromotorische Kraft von 1,7 Volt, die Zersetzung des Chlorkaliums eine elektromotorische Kraft von 2,3 Volt erfordert. Je niedriger die Anodenstromdichte ist, um so eher ist dem Strom die Möglichkeit geboten, die mit geringerem Energieaufwand durchführbare Wasserzersetzung zu bevorzugen. Durch Verbindung der beiden für die Wasserzersetzung günstigen Factoren, hohe Temperatur und niedrige D_a, kann man bereits bei neutraler Lösung schon bemerkenswerthe Resultate erzielen, indem dann das allmählich gebildete unterchlorigsaure und chlorsaure Salz die Basis für die Sauerstoffentwickelung abgeben. Gesellt sich zu hoher Temperatur und niedriger Anodenstromdichte auch noch hohe Alkalität, so kann die Wasserzersetzung einen derartigen Betrag erreichen (66 Proc.), dass sie eigentlich zur Hauptreaction wird. Wie man sieht, herrscht zwischen Alkalität, Temperatur und Stromdichte ein derartiger Zusammenhang, dass, wenn zwei derselben festgelegt sind, durch zweckmässige Wahl des dritten stets annähernd eine gleich günstige Chloratbildung erzielt werden kann. Soll z. B. in Kälte mit hoher Stromdichte gearbeitet werden, so muss man die Lauge stark alkalisch machen; soll andrerseits eine heisse, schwach alkalische Lauge benutzt werden, so wird man die D_a wesentlich niedriger bemessen u. s. f.

Wenn man es auch durch besonders gewählte Versuchsanordnung erzwingen kann, dass sich zunächst Hypochlorit bildet und dieses durch überschüssiges Chlor zu Chlorat oxydirt wird, so ist es doch viel einfacher, eine directe Chloratbildung durch Zusatz von Aetzalkali herbeizuführen. Da die elektrolytischen Reductionsverluste so gut wie ausschliesslich durch die Gegenwart von Hypochlorit bedingt sind, in alkalischer Lösung aber die Bildung dieser Verbindung auf ein Minimum heruntergedrückt werden kann, so kann man bei diesem Process auf die Verwendung einer Membran verzichten. Um über die thatsächliche Gewinnung von $KClO_3$ nach diesem Verfahren ein Urtheil zu gewinnen, wurden etliche Dauerversuche angestellt. Die Lauge enthielt 20 Proc. KCl + 2 Proc. KOH. Als Kathoden dienten zwei Nickelbleche, als Anode ein Platinblech. $D_a = D_k = 700$ Amp. Durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser wurde die Temperatur auf 15 bis 22° erhalten. Nach einigen Stunden war die Lösung mit $KClO_3$ gesättigt, worauf sich dieses Salz in dichter krystallinischer Form ausschied. Ein ganz kleiner Theil desselben setzte sich an die Elektroden fest, die überwiegende Menge fiel auf den Boden des Zersetzungsgefässes, von wo es ab und zu ausgesoggt wurde unter Nachsetzen von KCl. Es konnte so ohne alle Schwierigkeiten eine grössere Menge $KClO_3$ erhalten werden. Das ausgesoggte Salz wies nach dem Absaugen und mehrmaligem Waschen mit kaltgesättigter $KClO_3$-Lösung schon eine sehr hohe Reinheit auf. Der einzige Nachtheil des Verfahrens beruht in der Verwendung von Platinanoden. Um möglichst am Platin zu sparen, wird man mit sehr hoher D_a arbeiten müssen. Nimmt man die Badspannung zu 3,3 Volt, die Stromausbeute zu 52 Proc. an, so ergibt sich für 1 Stunde und eff. Pferdekraft von 736 Volt-Amp. eine Production von 88,14 g $KClO_3$, oder 1 k $KClO_3$ erfordert einen Kraftaufwand von $11^1/_3$ eff. Pferdekraftstunden. — Die Bildung des chlorsauren Natriums erfolgt im Grossen und Ganzen genau so wie die des Kaliumsalzes. Abweichungen zeigen sich in zwei Punkten: einmal wirkt die Gegenwart des NaOH in höherem Grade chloratbildend, als die äquivalente Menge KOH; dann aber auch steigt fortwährend der Wasserzersetzung bewirkende Antheil des Stromes, weil das gebildete Chlorat sich nicht ausscheidet, sondern, seiner Anhäufung entsprechend, in steigendem Maasse an der Stromleitung mit theilnimmt. Ein wesentlich anderes Bild zeigt sich bei der Darstellung des chlorsauren Calciums, wo Stromausbeuten bis zu 87 Proc. beobachtet wurden.

Elektrolyse von Salzlösungen mit Quecksilberkathoden. Nach Kellner (Engl. Pat. 1895 Nr. 7458) sind die Zellen *a* (Fig. 109), in denen das zu zerlegende Salz elektrolysirt wird, getrennt von denjenigen Zellen *b*, *b*¹, in denen das während der Elektrolyse erhaltene Amalgam wieder zerlegt wird. Um jede elektrische Verbindung zwischen beiden Systemen abzuschneiden, darf der Amalgamstrom von dem einen zum andern kein zusammenhängender sein. Es sind deswegen Schaukeltröge *d* vorgesehen, denen die flüssige Legirung

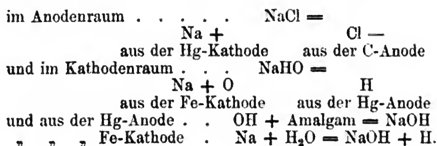
durch das Rohr *c* zugeführt wird. Sobald eine Abtheilung *d* gefüllt ist, kippt sie zur Seite, indem sie die nächste Abtheilung unter die Mündung von *c* bringt und sich selbst entleert. Auch zwischen Reihen *b* und *b'* der Amalgamzersetzer sind gleiche Vorrichtungen angebracht. Das schliesslich erhaltene Quecksilber wird mit Hilfe einer Pumpe *p*, der Rohrleitungen *f* und *g* und der Kipptröge *d'* nach den Zellen *a* zurück-

Fig. 109.



befördert. (Z. Elektr. 1895, 287.) Die Zellen *a* können parallel oder hintereinander geschaltet sein; die Zellen *b*, b^1 werden aber stets hintereinander geschaltet. In ersteren bezeichnet *n* die Anoden, *k* die Kathoden, in letzteren *h* die Kathoden. Zur Einleitung oder Beschleunigung der Elektrolyse können die Zellen *b*, b^1 mit einer Stromquelle verbunden werden, während sie sonst als Stromerzeuger dienen.

Elektrolyse von Chlornatriumlösung bespricht Cassel (Tekn. Tids.; Bergh. Zg. 1895, 134). Die Aluminiumfabrik zu Oldbury hat kürzlich eine Versuchsanstalt errichtet, wo das Bad in 3 Zellen eingetheilt ist, die nach unten zu durch schmale, dem Boden entlang gehende Oeffnungen in den Zwischenwänden mit einander in Verbindung stehen. Den Boden bedeckt Quecksilber, welches also zwischen den verschiedenen Zellen einen vollkommen hydraulischen Abschluss bildet. Der Strom tritt durch die liegenden Kohleanoden in die äusseren Zellen, durch Chlornatriumlösung zum Quecksilber und durch dieses in die innere Zelle, wo sich die Alkalilauge befindet. Durch diese geht der Strom weiter zu der gleichfalls liegenden Eisenanode. Durch eine oscillirende Bewegung des Bades bringt man das sich bildende Amalgam in die Kathodenzelle:


im Anodenraum . . . . . NaCl =
Na + (aus der Hg-Kathode) Cl — (aus der C-Anode)
und im Kathodenraum . . . NaHO =
Na + O (aus der Fe-Kathode) H (aus der Hg-Anode)
und aus der Hg-Anode . . OH + Amalgam = NaOH
„ „ „ Fe-Kathode . Na + H_2O = NaOH + H.

Behandelt man das Amalgam nach dieser Methode, so verwendet man weniger elektrische Arbeit, als wenn dasselbe mittels Wassers ausserhalb der Elektrolyse geschähe, und den Unterschied repräsentirt fast genau die Wärmeentwickelung bei der Zerlegung des Natriums durch Wasser. In einem 2 m langen, 1 m breiten und 15 cm hohen Bade erhält man angeblich:

Zerlegtes Salz	1058 g stündlich
Alkali	724 „ „
Chlor	642 „ „
Zerlegtes Salz für 1 Ampèrestunde . . .	1,92 g
„ „ „ 1 Watt	0,48 „

Die Anlage besteht aus 30 solchen Zellen und man fabricirt da täglich 600 k reines Natronhydrat und 500 k Chlor unter Anwendung einer Maschine von 110 Pferdekr.

Bei Elektrolyse von Chlornatriumlösungen will Gautier (Engl. Pat. 1894, 10032) die Elektroden kühlen.

Bei Elektrolyse von Alkalichloriden werden nach Solvay & Cp. (D. R. P. Nr. 14987) meist nur 10 Proc. des Salzes in Aetzalkali verwandelt. Um das überschüssige Chlornatrium ohne abzudampfen abzuscheiden wird nun empfohlen, der Flüssigkeit concentrirte Natronlauge (40° Bé.) zuzusetzen.

Natriumpersulfat durch Elektrolyse. Nach R. Löwenherz (D. R. P. Nr. 81404) wird schwefelsaures Natron als Lösung in eine poröse Zelle, z. B. Thonzelle, eingebracht, welche in einem mit Schwefelsäure gefüllten Behälter steht. Der negative Pol der Leitung befindet sich in der Schwefelsäure, der positive Pol in der Lösung des schwefelsauren Salzes. Wird nun ein geeigneter elektrischer Strom hindurchgeführt, so bildet sich das überschwefelsaure Salz. Es kann das schwefelsaure bez. saure schwefelsaure Salz noch mit Schwefelsäure versetzt werden, doch ist dies deshalb nicht nothwendig, weil die Schwefelsäure aus dem die Thonzelle umgebenden Behälter durch die Wandung des letzteren diffundirt. Von Zeit zu Zeit wird zur Neutralisirung der in der Thonzelle nach Bildung des überschwefelsauren Salzes befindlichen Lösung kohlensaures Natron, und zwar in festem Zustande zugesetzt. Es sollen bei 15 Volt 3 Amp. auf 1 qc der positiven Elektrodenfläche angewendet werden. Es wurden aber auch mit 6 Amp. auf 1 qc angeblich noch gute Resultate erzielt. Ein poröser Thoncylinder wird in ein Gefäss von gleicher Höhe und etwa dreifachem Inhalt gestellt. Der äussere Raum wird mit einer Schwefelsäure angefüllt, die ungefähr 1 Vol. Schwefelsäure auf 1 Vol. Wasser enthält; zu derselben wird zweckmässig von Zeit zu Zeit neue Säure gegossen bez. die ganze Säure erneuert. Die negative Elektrode wird durch das äussere Gefäss selbst gebildet, welches von aussen her gekühlt wird. In der Thonzelle befindet sich die positive Elektrode, die zweckmässig aus einem Platindraht oder einem kleinen Platinblech besteht. Der Inhalt der Thonzelle wird ebenfalls durch Rohre gekühlt, die von kaltem Wasser durchströmt

sind. In die Thonzelle wird eine gesättigte Lösung von saurem schwefelsaurem Natron bez. schwefelsaurem Natron und etwas Schwefelsäure gegossen und dann der Strom geschlossen. Von Zeit zu Zeit wird mit festem kohlensauren Natron neutralisirt. Man kann so die Elektrolyse 12 Stunden und länger ohne Unterbrechung gehen lassen. Ist der untere Theil der Thonzelle von abgeschiedenem Natriumpersulfat angefüllt, so filtrirt man es ab bez. giesst die überstehende Flüssigkeit in eine andere Zelle. Das Natriumpersulfat hat die Eigenschaft, bei oxydationsfähigen Körpern die Oxydation einzuleiten und ist insbesondere deshalb für diese Oxydationsprocesse von grossem Vortheil, weil das dabei entstehende Natriumsulfat keine schädlichen Einflüsse auf die zu oxydirende Masse ausübt und weil man durch entsprechenden Zusatz von Substanzen, wie Natriumcarbonat und Natriumacetat, die bei der Oxydation freiwerdende Schwefelsäure binden kann. Wegen der erwähnten Eigenschaften kann das Natriumpersulfat für Bleicherei jeder Art, z. B. auch Zuckerbleichung, für Titrirzwecke und speciell für medicinische Zwecke sowie als Antisepticum verwendet werden. Zur Erläuterung dieser Wirkung sei die Formel angeführt, nach der die Umsetzung und Zersetzung erfolgt:



$$Na_2S_2O_8 + H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + O.$$

Bildung von Ueberschwefelsäure. K. Elbs (Z. Elektr. 1895, 162) zeigt einen schönen Laboratoriumapparat zur Bildung von Ueberschwefelsäure. Derselbe und O. Schönherr (das. S. 245 u. 468) zeigen, dass Zusatz von Salzen, besonders von Ammonsulfat die Ausbeute wesentlich steigern. Zum Vergleiche sind die Resultate zusammengestellt, wenn einmal reine Schwefelsäure, ein andermal neutrale Ammonsulfatlösung von entsprechendem Gehalt elektrolysirt wurde:

$2^1/_2$ Amp. $D_a = 50$.

H_2SO_4 g im Liter	neutrales Ammonsulfat			freie Schwefelsäure		
	Temperatur °	Spannung Volt	Stromausbeute	Temperatur °	Spannung Volt	Stromausbeute
80	8	5,50	11,1 Proc.	8	4,80	0,0 Proc.
160	8	5,05	37,2 „	6	4,25	0,5 „
240	7	5,00	59,1 „	6	4,20	1,0 „
320	$7^1/_2$	4,90	73,8 „	6	4,15	4,4 „
400	7	4,95	82,2 „	6	4,15	15,3 „

Die Ausbeute an Ueberschwefelsäure steigt bei allen Stromdichten regelmässig mit wachsendem Ammoniumsulfatgehalt. Eine neutrale Lösung von Ammoniumsulfat ergibt stets eine beträchtlich höhere Ausbeute als eine Schwefelsäure von gleichem Gehalt.

Elektrolytische Herstellung von gefärbtem Bleiweiss. Lässt man nach J. B. Tibbits (D. R. P. Nr. 80779) nach Pat. 54542 (J. 1890, 562) zwischen in ein Bad aus wässeriger Alkali-

salzlösung getauchten Elektroden aus Blei einen elektrischen Strom hindurchgehen, während in das Bad gasförmige Kohlensäure eingeleitet wird, so entsteht basisches Bleicarbonat, das als Anstrichfarbe benutzt werden kann. Um dieses weisse Bleicarbonat zu färben, setzt man dem Bade eine Lösung eines geeigneten Farbstoffes zu. Dieser Farbstoff wird von dem niederfallenden basischen Bleicarbonat aufgenommen und ertheilt dem letzteren die gewünschte Färbung, indem eine Art Lack gebildet wird. Man kann eine Färbung des basischen Bleicarbonats auch dadurch erzielen, dass man das Blei der Elektroden mit einem anderen Metall legirt, z. B. mit Zinn, oder die Elektroden aus Stäben eines Metalles oder einer Legirung, z. B. Kupfer, herstellt, auf welche Blei in der Weise gegossen ist, dass ein Theil der Oberfläche dieser Stäbe frei bleibt. Endlich kann man beide Verfahrungsweisen verbinden, d. h. dem Bad bei dem letzterwähnten Verfahren Farbstofflösungen zusetzen. Für eine blaue Farbe nimmt man eine Lösung von gleichen Theilen von salpetersaurem Natron und salpetersaurem Ammonium von etwa 10° B. und löst darin eine entsprechende Menge Anilinblau auf. In manchen Fällen kann man dadurch, dass man dem Elektrolyten Schwefelsäure, Alkohol, Aether, Benzin hinzufügt, an der Kathode ein schwärzliches Sulfat erzeugen, welches sich mit dem an der Anode enstehenden Carbonat niederschlägt und eine dunklere Färbung des Products hervorruft. Zur Erzeugung eines hellblauen Products kann man eine aus 90 Proc. Blei und 10 Proc. Kupfer zusammengesetzte Anode verwenden, während man durch die Verwendung einer Legirung von Blei mit etwas Zinn und durch Hinzufügung von Pikrinsäure zu der Lösung eine braune Färbung des Products erzielen kann. Die Anwendung einer aus Blei und Eisen zusammengesetzten Anode unter Beimischung von Cochenille zu einem alkalischen Elektrolyten ergibt eine violette Färbung des Products u. s. w.

Zur Herstellung von Bleiweiss will A. B. Brown das Blei als positive Elektrode in eine Lösung von Natriumnitrat hängen; die durch eine poröse Wand getrennt gehaltenen Producte: Natronhydrat und Bleinitrat werden gemischt



$$Pb(NO_3)_2 + 2NaOH = Pb(OH)_2 + 2NaNO_3.$$

Das abfiltrirte Bleihydrat wird mit einer Lösung von Natriumcarbonat oder Bicarbonat umgesetzt:



$$Pb(OH)_2 + HNaCO_3 = PbCO_3 + NaOH + H_2O.$$

Nach R. P. Williams (J. Amer. 17, 835) soll das Verfahren mit Erfolg angewendet werden.

Apparat zur gleichzeitigen Erzeugung von Ozon und Licht von E. Andreoli (D. R. P. Nr. 77 925) besteht aus einer mit zahlreichen Spitzen besetzten Elektrode in luftleerem Glasgefäss und einer zweiten ähnlichen, die an der Aussenseite des Gefässes so angeordnet ist, dass ihre Spitzen dicht an die Glaswand treten. Als Stromquelle dient ein Ruhmkorff'scher Inductor.

Ozon. A. Schneller und W. J. Wisse (D. R. P. Nr. 80 946) haben gefunden, dass man eine regelmässige Ozonisirung der Luft bei

Verwendung hochgespannter Ströme (über 4000 Volt) nur dann unter Vermeidung jeder Flammbogenbildung erreichen kann, wenn man zwischen Stromquelle, z. B. Transformator für hochgespannte Ströme, und den Entladerflächen einen Widerstand einschaltet und dann zwischen den leitenden Entladerflächen die dunklen Entladungen herbeiführt. Die Einschaltung des Widerstandes zwischen Stromquelle, z. B. Transformator, und entladenden Flächen wirkt als Regulator und sichert das Erfolgen dunkler Entladungen zwischen den Entladern dadurch, dass der Widerstand die hindurchgehende Strommenge beschränkt, so dass bei der vorhandenen Entfernung zwischen den beiden Entladerflächen durch die dazwischen befindliche Luft hindurch eine Flammbogenbildung nicht eintreten kann. (Z. angew. 1895, *697.) Von der Stromquelle, z. B. vom geschlossenen Transformator, führt die Leitung zu einem Widerstand von 1,5 Megohm, der also bei 15 000 Volt Spannung für sich allein überhaupt nur 0,01 Amp., also in Verbindung mit dem Widerstande des gewissen Entladungsflächenabstandes nur eine so geringe Stromstärke durchlässt, dass an den Entladeflächen ein continuirlicher Flammbogen nicht mehr auftreten kann.

Ozonerzeugungsapparat. H. Tindal (D. R. P. Nr. 83 299) schlägt vor, für Ozonisirungsapparate nach Pat. 80 946, welche mit dunklen Entladungen arbeiten, hohe Flüssigkeitssäulen anzuwenden und dieselben zwischen dem einen Pol des Ozonisirapparates und dem Transformator für die hochgespannten Ströme einzuschalten. Die Wahl der Höhe der Flüssigkeitssäule wird abhängig sein von dem specifischen Widerstande der Flüssigkeit selbst und von dem zwischen Transformator und Pole anzuordnenden Widerstande, der seinerseits zwecks Vermeidung der Funkenbildung oder Erzeugung eines Durchladungsfeldes wiederum abhängig ist von der Entfernung der Pole und der anzuwendenden hohen Spannung. Neben der Höhe der Flüssigkeitssäule kann man auch den Querschnitt allen diesen Beeinflussungsfactoren und auch der den Widerstand und das zugehörige Entladungsfeld durchfliessenden Stromstärke anpassen. Um den Querschnitt zu regeln, kann man auch mehr als eine dieser dann parallel geschalteten Flüssigkeitssäulen anordnen oder, um die Höhe der Flüssigkeitssäule zu regeln, mehr als eine dieser dann hinter einander folgenden Flüssigkeitssäulen in einer zweiten oder weiteren Glasröhre anwenden.

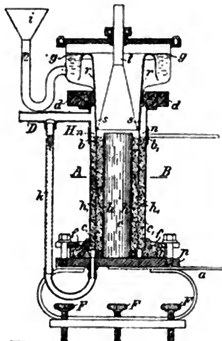
Ozonerzeugung. Nach H. Tindal (D. R. P. Nr. 83 298) werden die im ersten Apparat den Durchladungen ausgesetzten und hierbei erwärmten Gase, wobei eine gewisse Concentration erreicht wird, wieder abgekühlt, bevor sie in den zweiten Apparat gelangen. In diesem erhöht sich die Concentration, vorausgesetzt, dass die Eigenschaften des zweiten Apparates zweckentsprechend sind. (Z. angew. 1895, *697.)

Bleichen mit Ozon. Nach Siemens & Halske und O. Keferstein (D. R. P. Nr. 78 839) wird das zu bleichende Fasermaterial beim Ozonisiren angesäuert, am besten mit Salzsäure, von welcher etwa 75 k von 25 Proc. HCl auf 5 hk Waare erforderlich sind, und vor der weiteren Behandlung mit Chlorkalk wieder gut ausgewaschen.

Das Verfahren beruht auf Beobachtungen, welche bei einer grösseren Bleichanlage gemacht wurden, in welcher die Rasenbleiche durch eine Bleichung mit künstlich erzeugtem Ozon ersetzt war. (Vgl. J. 1894, 417.)

Elektrolytische Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff. Nach F. Bell (D. R. P. Nr. 78146) stehen auf einer Unterlage *p* (Fig. 110) zwei schmiedeiserne Hohlkörper *c* und c_1. Der äussere Hohlkörper ist vom inneren durch die nichtleitende Fassung *f* isolirt und oben durch den Deckel *d* abgedeckt, durch dessen Mitte von oben ein trichterförmiges Gefäss *g* mündet, in das von unten ein Rohr *r* aufsteigt, dessen oberer Rand nach aussen gebördet ist und nahezu die Höhe des oberen Randes des äusseren Gefässes erreicht. In der Mitte zwischen den beiden Hohlkörpern hängt in mantelartiges Asbestgewebe *s*, welches ein seiner Längsrichtung von oben nach unten mit Leinen, Baumwolle u. dgl. durchzogen ist. Das untere Ende dieses Mantels wird an die isolirende, den inneren Hohlkörper umschliessende Hartgummifassung angebunden, indessen das obere Ende über die Bördelung des Rohres *r* gestülpt wird. Das Gefäss *g* ist oben mit einer dicht schliessenden Platte bedeckt, in deren Mitte ein durch eine Stopfbüchse abgedichtetes, nach unten sich erweiterndes Rohr *t* eingesetzt ist, das bis nahe zum oberen Rand des Hohlkörpers *c* hinabreicht. Der äussere Hohlkörper c_1 ist oben mit einer Düse *D* versehen, über deren Ende ein Kautschukrohr gestülpt werden kann wie über das obere Ende des Rohres *t*; des Weiteren umfasst ihn auf der äusseren Fläche oben ein kupfernes Band *b*, dessen Verlängerung mit dem einen Theil der Stromleitung verbunden wird, während der andere Zweig derselben an den Kupferstreifen *a* anschliesst und durch diesen, sowie durch die Platte *p* mit dem inneren Hohlkörper *c* in leitende Verbindung gebracht wird. Die beiden Hohlräume *h* und h_1 werden mit zerstückeltem Flusseisen oder dgl. etwa bis auf die Höhe *n* ausgefüllt, welches die Eigenschaft besitzt, durch den Elektrolyten nicht angegriffen zu werden. Durch diese Auffüllung werden die beiden Hohlkörper *c* und c_1 mit dem dazwischen hängenden Mantel *s* leitend verbunden. Die beiden Hohlkörper sind Anode und Kathode. (Z. angew. 1895, 23.)

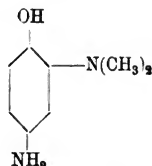
Fig. 110.



Organische Verbindungen.

Amidophenolderivate durch elektrolytische Reduction von aromatischen Aminen der Farbenfabriken

vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 78829). Das Verfahren des Hauptpatentes Nr. 75260 (J. 1894, 421) zur elektrolytischen Reduction von Nitroverbindungen lässt sich auch auf aromatische Nitroamine ausdehnen. Auch hier entstehen intermediär Hydroxylaminderivate, die sich aber sofort in Amidophenolderivate umlagern. 10 k m-Nitroanilin werden in 100 k concentrirter Schwefelsäure gelöst und in der beschriebenen Weise der Elektrolyse unterworfen. Ist kein Nitroanilin mehr nachzuweisen, so lässt man die Zelle an einem kühlen Orte stehen, bis sich das schwefelsaure o-p-Diamidophenol in Krystallen abgeschieden hat, welche über Asbest abfiltrirt werden. In der gleichen Weise erhält man sowohl aus o-Nitro-p-Toluidin, wie aus p-Nitro-o-Toluidin ein und dasselbe Diamidokresol, welches bereits nach dem Verfahren des Hauptpatentes aus m-Dinitrotoluol erhalten und dort näher charakterisirt wurde. — In manchen Fällen findet keine Abscheidung eines festen Sulfates statt; 15 k m-Nitrodimethylanilin werden dann in 150 k concentrirter Schwefelsäure gelöst und so lange der elektolytischen Reduction unterworfen, bis eine mit Wasser versetzte Probe auf Zusatz von Alkali nicht mehr die rothen Krystalle des Nitroamins ausscheidet. Man giesst dann in 200 *l* Wasser und neutralisirt die Schwefelsäure mit Kalk oder kohlensaurem Kalk, Baryum oder Blei. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und liefert beim Eindampfen das Chlorhydrat eines Dimethyldiamidophenols:



Dasselbe krystallisirt aus Salzsäure in schwach röthlich gefärbten Krystallen, welche mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung liefern. Der Körper kann daran erkannt werden, dass er ein bei 175° schmelzendes Diacetyl- und ein bei 214° schmelzendes Dibenzoylderivat liefert. Analog verläuft die Reaction bei anderen Nitroaminen.

Elektrolytische Darstellung von Amidophenolen der Chinolinreihe. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 80978) haben gefunden, dass, wenn man an Stelle der im Hauptpatent 75260 angegebenen Nitrokohlenwasserstoffe der Benzolreihe Nitroderivate der Chinolinbasen der elektrolytischen Reduction unterwirft, hierbei in glatter Reaction Amidooxyderivate jener Basen entstehen, welche sich in Form ihrer Sulfate entweder direct aus der concentrirten Schwefelsäure abscheiden oder erst auf Zusatz von Wasser abgeschieden werden. Zur elektrolytischen Reduction des ana-Nitrochinolins werden 15 k ana-Nitrochinolin in 100 k concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und so lange der elektrolytischen Reduction

unterworfen, bis kein unveränderter Nitrokörper mehr nachzuweisen ist. Lässt man die Reactionsmischung an einem kühlen Orte stehen, so scheidet sich das Sulfat des ana-Amidooxychinolins in krystallisirtem Zustande aus. Mit Soda fällt aus dem Sulfat das bereits bekannte, jedoch auf ganz anderem Wege erhaltene Amidooxychinolin vom Schmelzpunkt 143° aus (Ber. deutsch. 17, 1642, und 24, 150). Zur näheren Charakterisirung des Körpers sei noch hinzugefügt, dass dessen Diacetat gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 206 bis 207° und dessen Dibenzoat farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 204° bildet. — Elektrolytische Reduction des o-Nitrochinolins. 15 k o-Nitrochinolin, in 100 k concentrirter Schwefelsäure gelöst, werden der elektrolytischen Reduction unterworfen. Das Sulfat scheidet sich in diesem Falle nicht direct ab. Giesst man jedoch die schwefelsaure Lösung in ihr vierfaches Volumen Wasser, so scheidet sich beim Stehen an einem kühlen Orte das Sulfat des noch unbekannten o-Amido-ana-oxychinolins in langen hellgelben Nadeln ab. Soda scheidet aus dem Sulfat das freie Amidooxychinolin ab, welches sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzt. Eine Analyse ergab für Amidooxychinolin stimmende Werthe. — Lässt man die freie Base bei Gegenwart von Soda oder Natron an der Luft stehen, so verwandelt sie sich in einen blaugrünen Farbstoff. Mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Diacetat, welches aus verdünntem Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 153 bis 154° krystallisirt. Nach Schotten-Baumann erhält man mit Benzoylchlorid ein Dibenzoat, welches aus Eisessig in derben Säulen vom Schmelzpunkt 180° krystallisirt. — Elektrolytische Reduction des ana-Nitro-o-toluchinolins. Das Reductionsproduct scheidet sich direct aus der schwefelsauren Lösung als gelber Krystallbrei ab. Das so erhaltene Sulfat löst sich in Wasser mit tiefrother Farbe. Man kann es reinigen durch Umkrystallisiren aus 70proc. Alkohol. Durch Soda erhält man daraus die Base in gelblichen Krystallen, die sich bei 230° zersetzen. Die Base ist in Alkali löslich, enthält mithin eine Hydroxylgruppe. Die alkalische Lösung färbt sich schon bei kurzem Stehen dunkelgrün. Dass ein Amidooxykörper vorliegt, folgt aus der Analyse. — Elektrolytische Reduction des ana-Nitro-p-toluchinolins. Das Reductionsproduct verhält sich genau wie im vorigen Falle. Die freie Base lässt sich aus Wasser umkrystallisiren und bildet dann Nadeln vom Schmelzpunkt 123°. — Die Amidophenole der Chinolinreihe sollen zur Darstellung von Farbstoffen und pharmaceutischen Producten Verwendung finden.

Ferner Zusatzpat. 82 445. In der Patentschrift Nr. 77 806 ist gezeigt, dass bei der elektrolytischen Reduction von Nitrocarbonsäuren Amidophenolcarbonsäuren gebildet werden. Im Patent 79 865 ist diese Reaction auf die Nitrocarbonsäureester übertragen. Beim weiteren Verfolge dieser Arbeiten wurden nun solche Nitrocarbonsäuren und deren Ester geprüft, welche wie die Nitrozimmtsäuren eine ungesättigte Seitenkette enthalten. Hierbei hätten aus den Nitrozimmtsäuren sowohl Amido-

oxyzimmtsäuren als auch unter Anlagerung von Wasserstoff und Aufhebung der doppelten Bindung in der Seitenkette Derivate von Hydrozimmtsäuren entstehen können. Der Versuch zeigte nun, dass die elektrolytische Reduction in normaler Weise zu den Amidooxyzimmtsäuren bez. zu inneren Anhydriden derselben führt. In analoger Weise verhalten sich die Nitrozimmtsäureester. — 1. o-Nitrozimmtsäure. Die elektrolytische Reduction der o-Nitrozimmtsäure selbst wird in der im Hauptpatente und dessen Zusätzen beschriebenen Art und Weise ausgeführt. Das Sulfat der hierbei entstehenden Amidooxyzimmtsäure fällt auf Zusatz von Eis zu der schwefelsauren Lösung nach längerem Stehen in der Kälte in dunklen Krystallen aus. Kocht man dieselben mit einer concentrirten wässerigen Lösung von neutralem schwefligsauren Natron auf, so erhält man die freie Säure, welche aus viel heissem Wasser beim Erkalten in Form gelblich gefärbter breiter Nadeln auskrystallisirt. Die Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser, welches beim Erwärmen auf 110° entweicht, wobei die Substanz eine orangegelbe Farbe annimmt. In Natron und Soda löst sich die Säure mit gelber Farbe auf. Aus ammoniakalischer Silberlösung scheidet sie Silber ab. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein. Erhitzt man die Substanz mehrere Stunden mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 160°, so verliert sie ausser dem Krystallwasser intramolecular 1 Mol. Wasser, indem sie in Oxycarbostyril übergeht. — 2. o-Nitrozimmtsäuremethylester. Verdünnt man die schwefelsaure Reductionslösung mit Wasser, so scheidet sich ein brauner Niederschlag ab, welcher abfiltrirt wird. Das Filtrat wird mit Soda neutralisirt, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt, dessen Menge durch Ausäthern noch vergrössert werden kann. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in Form prächtiger goldgelber Nadeln vom Schmelzpunkt 178 bis 179° und erwies sich bei der Analyse als Amidooxyzimmtsäureester. In Natron löst sich der Aether in der Kälte äusserst leicht mit orangegelber Farbe auf; er ist unlöslich in Säuren. Ammoniakalische Silberlösung reducirt er in der Kälte. — 3. m-Nitrozimmtsäure. Bei der elektrolytischen Reduction der m-Nitrozimmtsäure scheidet sich weder direct noch beim Zusatz von Eis ein festes Reductionsproduct ab. Neutralisirt man jedoch die stark mit Wasser verdünnte schwefelsaure Lösung mit fester Soda, so scheiden sich gelbe Krystalle ab, deren Menge durch mehrmaliges Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit noch vermehrt werden kann. Die so erhaltene Substanz erwies sich als identisch mit dem bereits bekannten Amidocumarin. Bei der Reduction hat sich sonach in normaler Weise zunächst Amidooxyzimmtsäure gebildet, die dann unter Wasserabspaltung in ihr inneres Anhydrid, das Amidocumarin, übergegangen ist. — 4. m-Nitrozimmtsäureäthylester. Die elektrolytische Reduction des Aethylesters der m-Nitrozimmtsäure liefert in guter Ausbeute das gleiche Amidocumarin, wie die freie Säure, indem entweder vor der Reduction der Nitroester verseift wird oder der intermediär entstandene Amidooxyzimmtsäureester Alkohol abspaltet. Die

Ausbeute ist besser als bei Anwendung der freien Säure. (Vgl. Z. angew. 1895, 608.)

Alkylirte Amidophenolabkömmlinge durch elektrolytische Reduction. Wendet man nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 81 625) statt der im Pat. 75 260 benutzten Nitroaniline die p-Nitro- oder auch die p-Nitrosoalkylaniline bez. Toluidine an, so gelangt man zu p-Amidoderivaten der alkylirten m-Oxyaniline bez. deren Homologen. 20 Th. Nitrosodiäthylanilin werden unter Kühlung in der 5 bis 10fachen Menge concentrirter Schwefelsäure von 66° B. gelöst und der reducirenden Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt unter Anwendung einer Stromdichte von 5 Amp. auf 1 qdc. An der durch ein Diaphragma getrennten Anode befindet sich concentrirte Schwefelsäure. Den Endpunkt der Reaction erkennt man daran, dass eine Probe des Elektrolyten beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr die gelbe Farbe der Nitrosodiäthylanilinlösung zeigt. — Wegen der Leichtlöslichkeit und Zersetzlichkeit des entstandenen p-Amido-m-oxydiäthylanilins lässt sich dasselbe aus der sauren Lösung nur schwer isoliren. Die mit Wasser verdünnte Reactionsflüssigkeit ist indess direct für Farbstoffzwecke verwendbar. Fügt man z. B. dieser Lösung α-Naphtylamin und hierauf ein Oxydationsmittel zu, so bildet sich (nach Pat. 43 375) Nilblau. Ersetzt man unter Beibehaltung sämmtlicher Arbeitsbedingungen im obigen Beispiel das Nitrosodiäthylanilin durch die gleiche Menge des Nitroderivates und reducirt so lange, bis eine mit Wasser verdünnte Probe beim Uebersättigen mit Ammoniak und kurzem Stehen an der Luft eine rein blaue Farbe annimmt, so erhält man dasselbe Resultat wie bei Anwendung der Nitrosoverbindung. Naturgemäss nimmt die Reduction hier etwas längere Zeit in Anspruch. — Beim Ersatz des p-Nitroso- bez. p-Nitrodiäthylanilins durch die Nitroso- bez. Nitroderivate anderer alkylirter Aniline oder der alkylirten o-Toluidine oder deren Sulfosäuren erhält man in genau der gleichen Weise die entsprechenden p-Amido-m-oxy-alkylaniline oder -o-toluidine bez. deren Sulfosäuren. Dieselben lassen sich ebenso wie das p-Amido-m-oxy-diäthylanilin nur schwer aus der Lösung isoliren. — Charakteristisch für die Reductionsproducte ist ihr Verhalten gegen Alkali, besonders Ammoniak. Wenn man z. B. die mit Wasser verdünnte Reductionslösung des p-Nitrosodimethyl- bez. -diäthylanilins mit überschüssigem Ammoniak versetzt, so färbt sich die Lösung an der Luft intensiv blau und nach kurzer Zeit scheiden sich metallisch glänzende Krystalle des asym. Dimethyl- bez. Diäthyldiamidochinoxazons aus. (Möhlau, Ber. deutsch. 25, 1061.) Der aus dem p-Amido-m-oxymonomethyl-o-toluidin, z. B. gewonnen durch elektrolytische Reduction des Nitrosomonomethyl-o-toluidins erhältliche Oxazonfarbstoff ist röther und scheidet sich wesentlich schneller ab. p-Amido-m-oxyäthylbenzylanilinsulfosäure, z. B. aus Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure, gibt mit Ammoniak sehr schnell eine intensiv blauviolette Lösung, aus der sich mit Kochsalz der entsprechend leicht lösliche und

Wolle aus saurem Bade blauviolett färbende Oxazonfarbstoff isoliren lässt.

Unterwirft man nach dem ferneren Zusatz-Pat. 81 621 an Stelle der Nitrokohlenwasserstoffe deren Sulfosäuren der elektrolytischen Reduction in schwefelsaurer Lösung, so entstehen Amidophenolsulfosäuren. Dieselben scheiden sich zum Theil direct aus der concentrirten Schwefelsäure in krystallinischer Form ab, häufig können sie durch Zusatz von Eis gefällt werden. — 1. 15 k m-nitrobenzolsulfosaures Natrium werden in 150 k concentrirter Schwefelsäure gelöst und in der in dem Haupt-Patent angegebenen Weise elektrolytisch reducirt. Nach 12- bis 24stündiger Einwirkung des Stromes ist der Zelleninhalt zu einem festen Brei von Amidophenolsulfosäure erstarrt, welche durch Abfiltriren rein erhalten werden kann. Dieselbe ist selbst in heissem Wasser schwer löslich und kristallisirt am besten aus einer Lösung von Natriumacetat, woraus sie in derben farblosen Krystallen sich abscheidet. Die ammoniakalische Lösung reducirt in der Kälte Silberlösung. Die freie Säure gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure unter Druck wird die Sulfogruppe abgespalten und man erhält salzsaures p-Amidophenol. — 2. Zur Reduction der o-Nitrotoluolsulfosäure ($CH_3 : NO_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4$) werden 15 k des Natriumsalzes dieser Säure, in 150 k concentrirter Schwefelsäure gelöst, der Reduction unterworfen. Es findet hierbei nur eine geringe Abscheidung von Amidokresolsulfosäure statt. Man versetzt deshalb die schwefelsaure Lösung mit etwa 50 k Eis und lässt sie längere Zeit stehen. Es scheidet sich dann die neue Säure in farblosen Krystallen ab, welche in Wasser schwer löslich sind und am besten aus Natriumacetatlösung umkrystallisirt werden. Die freie Säure gibt mit Eisenchlorid keine violette Färbung. Die ammoniakalische Lösung reducirt Silbernitrat in der Kälte. Beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck erhält man das bekannte o-Amido-m-kresol ($CH_3 : NH_2 : OH = 1 : 2 : 5$), welches durch sein Dibenzoat erkannt werden kann. — 3. 10 k $\alpha_1\alpha_3$-nitronaphtalinsulfosaures Natrium werden in 100 k concentrirter Schwefelsäure gelöst und in der bekannten Weise etwa 12 Stunden lang der elektrolytischen Reduction unterworfen. Nach dieser Zeit ist der Zelleninhalt erstarrt und man kann die Amidonaphtolsulfosäure durch Filtriren über Asbest gewinnen. Sie ist in Wasser löslich, unlöslich in concentrirter Salzsäure und lässt sich aus verdünnter Salzsäure in Form farbloser Nadeln krystallisirt erhalten. In kaltem Alkohol ist sie unlöslich. In Ammoniak löst sie sich mit gelber Farbe; beim Stehen an der Luft färbt sich diese Lösung immer dunkler. Sie ist dadurch als Amidonaphtosulfosäure charakterisirt, dass sie ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte reducirt, was bekanntlich die Naphtylaminsulfosäuren nicht zu thun vermögen. Das Bleisalz und das Baryumsalz sind in kaltem Wasser schwer löslich. — 4. Die Reduction der α_1-Nitronaphtalin-β_3-sulfosäure erfolgt wie im vorhergehenden Falle: die Säure scheidet sich nicht direct ab, sondern wird durch

Zusatz von Eis nach längerem Stehen gefällt. In concentrirter Salzsäure ist die neue Säure unlöslich, sie krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in Form farbloser Nadeln, die in kaltem Alkohol löslich sind. In Ammoniak lösen sie sich mit gelber Farbe. Die Säure reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Mit Chlorbaryum- und Bleiacetatlösung gibt sie keine Niederschläge. — 5. Die Reduction der α_1-Nitronaphtalin-β_4-sulfosäure erfolgt wie bei 3 und 4. Die neue Säure wird durch Eis abgeschieden. Aus Salzsäure krystallisirt sie in farblosen Nadeln. In Ammoniak ist sie mit gelber Farbe löslich; sie reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Mit Chlorbaryum- oder Bleiacetatlösung gibt sie keine Niederschläge. In Alkohol ist sie in der Kälte löslich, aber etwas schwerer als die vorhergehende Säure. Die aus diesen drei Nitronaphtalinmonosulfosäuren erhaltenen Sulfosäuren des Amidonaphtols geben sämmtlich mit essigsaurem Anilin keine Niederschläge; mit essigsaurem Benzidin bez. o-Tolidin schwer lösliche, aus heissem Wasser unkrystallisirbare Niederschläge. — 6. Bei Reduction der α_1-Nitro-$\beta_2\beta_4$-naphtalindisulfosäure scheidet sich das Reductionsproduct aus der schwefelsauren Lösung beim Verdünnen mit Wasser nach einiger Zeit krystallinisch ab. Man reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Salzsäure. Dass thatsächlich eine Amidonaphtolsulfosäure vorliegt und nicht das gewöhnliche Reductionsproduct entstanden ist, folgt aus dem Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung, die momentan reducirt wird, was die Amidosulfosäuren nicht vermögen. Die Farbe des Ammoniaksalzes ist gelb. Eisenchlorid erzeugt in den Lösungen der Amidonaphtolsulfosäure eine rosarothe Färbung, Kaliumbichromat färbt die wässerige Lösung braunroth, überschwefelsaures Ammon gibt eine dunkelrothe Färbung, die beim Kochen verschwindet. Wird die salpetersaure Lösung mit Silbernitrat versetzt, so scheidet sich nach einigem Stehen Silber krystallinisch ab. Das Baryum- und Bleisalz sind schwer löslich. Auch mit Benzidin entsteht ein krystallinischer Niederschlag. — 7. Die Reduction der α_1-Nitronaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure sowie die Abscheidung und Reinigung der gebildeten Amidonaphtolsulfosäure erfolgen wie im vorhergehenden Beispiele. Eisenchlorid gibt in der Lösung derselben eine dunkelrothe Färbung, ebenso Chlorkalk und überschwefelsaures Ammon. Die Färbung entsteht schon in der Kälte und wird durch Kochen nicht verändert. — Nicht nur die ammoniakalische, sondern auch die salpetersaure Lösung der Säure reducirt Silberlösung momentan. In letzterem Falle färbt sich die Flüssigkeit tiefroth. (Vgl. Z. angew. 1895, 352.)

Amidophenolcarbonsäureester der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 79865). Werden an Stelle der im Pat. 77806 (J. 1894, 423) genannten Nitrocarbonsäuren deren Ester der elektrolytischen Reduction unterworfen, so entstehen hierbei in glatter Reaction die Ester der dort beschriebenen Amidophenolcarbonsäuren. Die Sulfate derselben scheiden sich zum Theil direct bei der Elektrolyse im

krystallinischen Zustande ab und können in diesem Falle durch directe Filtration über Asbest gewonnen werden. In anderen Fällen findet die Abscheidung erst auf Zusatz von Wasser statt, und es ist auch unter diesen Umständen die Reingewinnung der Sulfate durch Filtration zu erreichen. In manchen Fällen scheidet sich auch auf Zusatz von Wasser kein Sulfat ab, und es ist dann erforderlich, die mit viel Wasser verdünnte schwefelsaure Lösung zum grössten Theile mit Kalk, Calciumcarbonat, Bleicarbonat u. s. w. abzusättigen und dann nach der Filtration von den unlöslichen Sulfaten das noch schwach saure Filtrat mit Soda, Natriumbicarbonat oder Natriumsulfit zu neutralisiren, wobei sich die freien, in kaltem Wasser schwer löslichen Ester abscheiden. — 1. 20 k m-Nitro-p-toluylsäuremethylester werden in 100 k concentrirter Schwefelsäure gelöst und in der im Pat. 77 806 angegebenen Weise der elektrolytischen Reduction unterworfen. Versetzt man nach Beendigung der Reduction die schwefelsaure Lösung mit $^1/_4$ bis $^1/_2$ ihres Volumens Wasser, so scheiden sich nach längerem Stehen farblose Krystalle ab, welche aus dem schwefelsauren Salze des Amidokresotinsäuremethylesters bestehen und durch Filtration über Asbest gewonnen werden können. — 2. 20 k Nitrobenzoësäuremethylester werden in 100 k concentrirter Schwefelsäure gelöst und darauf der elektrolytischen Reduction unterworfen. Sobald kein unveränderter Nitroester mehr nachzuweisen ist, giesst man in das zehnfache Volumen Wasser, neutralisirt den grössten Theil der Schwefelsäure mit Calciumcarbonat ab und filtrirt die noch schwach saure Lösung vom Gyps ab. Neutralisirt man dieselbe nun vollends mit Soda, so scheidet sich der entstandene Amidosalicylsäuremethylester in krystallisirtem Zustande ab. — In ganz analoger Weise werden durch Reduction anderer Ester der obigen beiden Säuren oder von Estern anderer Nitrocarbonsäuren die entsprechenden Ester von Amidophenolcarbonsäuren erhalten, die zur Darstellung von Farbstoffen und pharmaceutischen Präparaten Verwendung finden. Zur Charakteristik der so erhaltenen Körper dienen die folgenden Angaben. — Sämmtliche der bislang dargestellten Amidophenolcarbonsäureester reduciren ammoniakalische Silberlösung und geben mit Eisenchlorid violettrothe Färbungen. Die meisten Ester lassen sich aus Wasser umkrystallisiren, woraus sie zum Theil wasserfrei, zum Theil wasserhaltig krystallisiren. Sie sind im Gegensatz zu den freien Säuren durch scharfe Schmelzpunkte charakterisirt, wofern sie nicht flüssig sind. — 1. Reductionsproduct des m-Nitrobenzoësäuremethylesters. Scheidet sich nicht auf Zusatz von Wasser ab und wird deshalb durch Neutralisation gewonnen. Aus Wasser krystallisirt es in wasserhaltigen, verwitternden Nadeln; aus Ligroin wasserfrei vom Schmelzpunkte 96°. — 2. Reductionsproduct des m-Nitrobenzoësäureäthylesters. Scheidet sich bei der Neutralisation flüssig ab und wird daher mit Aether aufgenommen. Bildet mit verdünnter Schwefelsäure ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Sulfat. — 3. Reductionsproduct des Nitrotoluylsäuremethylesters. Dasselbe scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser in Form des Sulfats in farblosen Krystallen ab. Der freie

Ester krystallisirt aus Wasser in wasserhaltigen, verwitternden Nadeln. Wasserfrei schmilzt er bei 92°. — 4. Reductionsproduct des Nitrotoluylsäureäthylesters. Verhalten wie bei 3. Schmilzt wasserfrei bei 70°. — 5. Reductionsproduct des o-Nitrobenzoësäureäthylesters. Scheidet sich nicht auf Zusatz von Wasser ab, wird durch Neutralisation gewonnen. Der freie Ester (Oxyanthranilsäureäthylester) krystallisirt aus Wasser in wasserfreien, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 146°.

Naphtazarin erhält die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 79406) durch Elektrolyse. 1 Th. $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin wird in 20 Th. Schwefelsäure von z. B. 66° Bé. gelöst und bei etwa 130° der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Die Schwefelsäurelösung des Dinitronaphtalins, in welcher sich die Kathode befindet, ist von der Schwefelsäure, welche die Anode aufnimmt, durch ein geeignetes Diaphragma getrennt. Gute Resultate erhält man z. B. bei Anwendung eines Stromes von 15 Ampère auf je 100 qc Elektrodenfläche. Die Einwirkung des Stromes wird unterbrochen, wenn sich kein unverändertes Dinitronaphtalin mehr vorfindet. — Man kühlt ab, giesst die Schmelze in Eiswasser und filtrirt von ungelösten Bestandtheilen ab. Das Filtrat enthält das sogen. Zwischenproduct, welches identisch ist mit dem nach dem Pat. 76922 aus $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin erhältlichen Zwischenproduct. Die Lösung des Zwischenproductes wird etwa 1 Stunde zum Kochen erhitzt; beim Erkalten scheidet sich Naphtazarin in äusserst reinem Zustande aus, welches filtrirt und gewaschen wird und am besten in Teigform zum Färben und Drucken nach dem Verfahren des des Pat. 41518 entweder als solches oder in Form seiner löslichen Verbindung mit Sulfiten verwendet wird. — Lässt man den elektrischen Strom auf ein Gemisch von $\alpha_1\alpha_4$- und $\alpha_1\alpha_3$-Dinitronaphtalin unter obigen Bedingungen einwirken, so vollzieht sich die Naphtazarinbildung ebenfalls in sehr glatter Weise: man erhält dann intermediär ein Gemisch von Zwischenproducten, welche sich leicht in Naphtazarin umwandeln lassen. Es ist demnach in dem vorliegenden Verfahren nicht erforderlich, die beiden isomeren Nitrokörper von einander zu trennen.

Die elektrolytische Reduction der p-Nitrobenzoësäure in Schwefelsäurelösung von A. A. Noyes und A. A. Clement (Techn. Q. 7, 211). Schon früher (Techn. Q. 6, 62) haben die Verfasser gezeigt, dass, wenn man Nitrobenzol in Schwefelsäurelösung auf elektrolytischem Wege reducirt, nicht Anilin, sondern die Sulfosäure des p-Amidophenols gebildet wird. Gattermann (J. 1894, 425) hat dann nachgewiesen, dass ganz allgemein die elektrolytische Reduction einer Nitrogruppe von einer Wanderung eines Sauerstoffatoms derselben in die p-Stellung begleitet ist. Eine Ausnahme von dieser Regel bilden nur diejenigen Verbindungen, deren p-Stellung bereits durch andere Elemente oder Gruppen besetzt ist; so liefert z. B. das p-Nitro-o-Toluidin bei der Reduction Diamidokresol



$$(CH_3 : NH_2 : NH_2 : OH = 1 : 2 : 4 : 5),$$

die OH-Gruppe steht also zu der reducirten Nitrogruppe in o-Stellung. Durch Reduction des p-Nitrotoluols wurde ein Condensationsproduct erhalten, dessen Entstehung auf primäre Bildung von Amidobenzylalkohol zurückzuführen ist. (Z. angew. 1895, 268.)

Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen stellt W. Löb (Z. Elektr. 1895, 293) zusammen. — Elektrolytische Reduction des Benzaldehyds versuchte H. Kauffmann (das. S. 366).

Zur Herstellung von Calciumcyanat will Faure (C. r. 121, 463) Kalk mit Kohle im elektrischen Hochofen auf 1500°, dann auf 2500° erhitzen und Luft zuführen. Das gebildete Cyanat soll zu Düngezwecken verwendet werden.

Zur Herstellung von Cyaniden und Ferrocyaniden will Readman (Engl. Pat. 1894 Nr. 6621) Oxyde oder Carbonate der Alkalien oder Erdalkalien mit Kohle (und Eisen für Ferrocyan) im elektrischen Ofen erhitzen und Generatorgas einführen (?).

Zur Herstellung von Berlinerblau will Göbel (Engl. Pat. 1893 Nr. 14 089) den Niederschlag von Blutlaugensalz mit Ferrosalzen in den Anodenraum eines mit verdünnter Säure gefüllten elektrischen Zersetzungsgefässes bringen.

Sonstige gewerbliche Verwendungen der Elektrolyse.

Elektrische Bleiche. Nach einer Abhandlung im Centralbl. f. Oesterr. Papierind. glaubt K. Kellner die bisherigen Schwierigkeiten bei Herstellung von Bleichlösungen durch Spitzenelektroden zu beseitigen. Diese Elektroden sind Platten aus Hartgummi oder anderm widerstandsfähigen Stoff, welche in Form einer Bürste mit Platinstiftchen versehen und in einem Ebonitkasten in beliebiger Anzahl auf Spannung geschaltet werden. Mit dieser Vorrichtung soll es möglich sein, Lösungen mit bis 1 Proc. wirksamen Chlor herzustellen. Die Zusammensetzung der erzeugten 1proc. Bleichflüssigkeit ist bei gleichen Stromverhältnissen hauptsächlich von der Concentration der angewandten Kochsalzlösung und von der bei der Elektrolyse eingehaltenen Temperatur abhängig. Die unter normalen Verhältnissen aus 10proc. Kochsalzlösung erzeugte Bleichflüssigkeit mit 1 Proc. wirksamen Chlor enthält:

2,09 Proc. unterchlorigsaures Natron,
0,60 „ chlorsaures Natron,
7,90 „ unzersetztes Chlornatrium.

Die in einer 10proc. Kochsalzlösung enthaltenen 6 Proc. Chlor vertheilen sich also in folgender Weise:

1,0 Proc. Cl als $NaClO$
0,2 „ „ „ $NaClO_3$
4,8 „ „ „ $NaCl$

Die ablaufende Bleichflüssigkeit hält sich an der Luft ziemlich lange unverändert. Nach tagelangem Stehen nimmt die Bleichkraft wie bei

Chlorkalklösungen ab; die Abnahme ist verschieden, je nachdem die Flüssigkeit im Dunkeln oder im Lichte aufbewahrt wird. Ein Dauerversuch ergab:

Tage	Im Lichte		Im Dunkeln	
	Chlorkalklösung	elektr. Bleichfl.	Chlorkalklösung	elektr. Bleichfl.
0	0,536	0,536	0,536	0,536
1	0,438	0,455	0,536	0,532
2	0,351	0,409	0,535	0,520
3	0,264	0,364	0,531	0,508
4	0,216	0,322	0,530	0,483
5	0,186	0,302	0,501	0,479
6	0,158	0,293	0,499	0,475
10	0,063	0,211	0,495	0,442
15	0,037	0,160	0,382	0,418
20	0,012	0,142	0,219	0,398
25	0,011	0,138	0,166	0,386

Daraus geht hervor, dass die elektrolytisch erzeugte Bleichflüssigkeit sich im Lichte nicht so rasch zersetzt wie Chlorkalklösung. Im Dunkeln verhalten sich beide Lösungen anfangs ziemlich gleich, erst nach 14tägigem Stehen zeigt sich leichtere Zersetzbarkeit der Chlorkalklösung. — Bei Verwendung elektrolytisch erzeugter Bleichflüssigkeiten soll sich der gebleichte Stoff leichter auswaschen, auch lassen sich stets gleich starke Lösungen von unterchlorigsaurem Natron erhalten. Ueber die Gestehungskosten elektrolytisch erzeugter Bleichflüssigkeit für eine Fabrik, welche in 24 Std. 900 k Chlorkalk verbraucht, werden folgende Angaben gemacht:

Die Anlage erfordert:

Elektrolytische Einrichtungen	18000 Mk.
Reservoire	4000 „
Dynamomaschinen	11000 „
Pumpen, Bleirohre, Hähne	5000 „
Mess-Instrumente, Kabel, Zubehör	2000 „
zusammen	40000 Mk.

Die Betriebskosten schwanken je nach den Kosten der Kraft, den Kochsalzpreisen, Löhnen u. s. w. Mehrere elektrolytische Bleichanlagen mit Kellner's Spitzenelektroden sind in Papier- und Zellstofffabriken, sowie auch in Anlagen der Textilindustrie theils im Betrieb, theils im Bau begriffen [1]).

1) Nach Kellner's Chlor-Verfahren arbeiten mehrere Anlagen der Kellner Partington Co. Die in Hallein soll jetzt 20000 k Faserstoff an einem Tag bewältigen; eine andere Fabrik für Aetznatron und Chlor wird dort gebaut, eine ähnliche Fabrik existirt in Clifton, England, in Verbindung mit Mather & Platt. Das „Consortium für elektrochemische Industrie" plant daher Verwerthung einer Wasserkraft von 2500 Pf. in Golling bei Hallein, und einer Wasserkraft von 5000 Pf. in Borregaard, Norwegen. (Vgl. S. 339.)

Elektrische Bleiche. Nach R. E. (M. Textil. 1895, 477) ist als besonderer Vortheil bei der Anwendung elektrolytisch erzeugter Bleichflüssigkeiten hervorzuheben, dass das Auswaschen der gebleichten Stoffe ein leichteres ist und vom Säuern nach der Bleiche Umgang genommen werden kann. — Versuche, welche das Verhalten der elektrolytischen Bleichflüssigkeit speciell beim Bleichen von Untertüchern klarstellen sollten, wurden von N. W. Agloblin im elektrochemischen Laboratorium von Siemens & Halske in Wien durchgeführt. Die Lösung von unterchlorigsaurem Natron, welche in einem nach C. Kellner von obiger Firma gebauten Apparate erzeugt wurde, war aus einer 8proc. Kochsalzlösung dargestellt worden und enthielt, als sie für die Versuche übergeben wurde, 0,34 Proc. actives Chlor, war daher in Bezug auf ihren Chlorgehalt einer Chlorkalklösung von etwa 1° B. äquivalent. Für die Bleichversuche verwendete man zwei verschieden starke Laugen, nämlich:

a) Bleichflüssigkeit mit 0,034 Proc. Cl = 0,1° B.
b) „ „ 0,068 „ „ = 0,2° „

Aus den Versuchen kann man schliessen, dass mit den verwendeten elektrolytisch dargestellten Lösungen von unterchlorigsaurem Natron Pflanzenfarbstoffe und Farben der Rosanilingruppe im Allgemeinen sehr leicht, Anilinschwarz und Indigo etwas schwieriger zu entfernen sind. Das werthvollste Resultat der Versuche ist die Thatsache, dass bei sämmtlichen durchgeführten Bleichversuchen die Stärke der Baumwollfaser nicht im geringsten vermindert wurde, während stets bei der Bleiche gedruckter und gefärbter Kattune mittels Chlorkalklösungen ein bedeutender Festigkeitsverlust eintritt.

Da für die Versuche keine eigentlichen Untertücher zur Verfügung standen, nahm Agloblin fertig gedruckte Kattune, so dass behauptet werden kann, dass an die elektrolytisch erzeugte Bleichflüssigkeit stärkere Anforderungen gestellt wurden, als in der Praxis je vorkommen, indem beim Bleichen von Untertüchern nur nicht fixirte, mit der Verdickung aufgetragene Farbtheile zu entfernen sind. Die zu den Versuchen genommenen Kattune wurden in gewohnter Weise mit Salzsäure gesäuert, mit Natronlauge gebäucht und dieses sowie das Waschen wiederholt. Das Bäuchen wurde in einem offenen Gefässe vorgenommen und darauf gesehen, dass die Kattunproben während des Kochens stets unter der Flüssigkeit blieben und daher eine Bildung von Oxycellulose vermieden wurde. Die Proben wurden nun mit den zwei erwähnten Lösungen behandelt und hierbei folgende Resultate erzielt:

1. Victoriablau mit Tannin und Brechweinstein: Nach 15 Minuten in Lösung a) bleibt eine kaum sichtbare bläuliche Farbe. Nach 15 Minuten in Lösung b) vollständig entfärbt.

2. Alizarin mit Thonerde und Zinnbeizen: In Lösung b) nach 18 Stunden fast vollständig entfärbt. Es bleibt eine ganz leichte, gelbliche Färbung, welche eher von Ueberresten der Beize als von Alizarin herrühren dürfte.

3. Anilinschwarz auf Türkischroth gedruckt: In Lösung b) nach

18 Stunden bis auf eine kaum merkliche auf Eisensalz zurückzuführende, gelbliche Farbe gebleicht.

4. Brillantgrün mit Gerbsäure und Brechweinstein gebeizt: In Lösung a) in 30 Minuten vollständig gebleicht.

5. Catechu mit dichromsaurem Kali gebeizt: In Lösung a) und b) nach halbstündiger Einwirkung keine Bleiche.

6. Coeruleïn mit Chrombeize: In Lösung a) und b) nach 40 Minuten Spuren von leichter Rosafärbung.

7. Alizarin mit Thonerde und Zinnbeizen, gedämpft: In Lösung a) und b) nach 40 Minuten Spuren von leichter Rosafärbung.

8. Alizarin mit Eisenbeize: In Lösung b) nach 18 Stunden Spuren von gelblicher Färbung, die auf die Eisenbeize zurückzuführen ist.

9. Indigo: In Lösung a) und b) nach 18 Stunden Spuren von bläulicher Färbung.

10. Chryseolin: In Lösung a) nach 15 Minuten fast vollständig entfärbt.

11. Blauholz mit Eisenbeize: Nach 2 Stunden in Lösung a) und b) vollständig entfärbt.

12. Kreuzbeere. — Dampfgrün mit Thonerdebeize: In Lösung a) und b) nach 2 Stunden vollständig entfärbt.

Beim elektrischen Bleichapparat von Hargreaves und Bird (Engl. Pat. 1894 Nr. 835) sind die Kathoden mit den Diaphragmen vereinigt und bilden die Wandungen der Elektrolysirgefässe. Die Flüssigkeiten werden zickzackförmig geführt, wie Fig. 111 und 112 zeigen. Die Elektrolytbehälter *A* sind mit dem gemeinschaftlichen

Fig. 111.

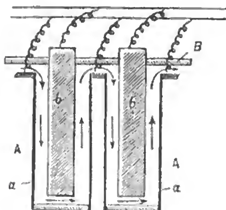
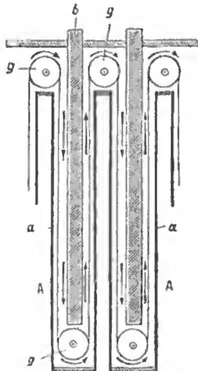


Fig. 112.



Deckel *B* versehen. Die aus porösem Material mit äusserem Drahtgazemantel bestehenden Wände *a* dienen als Diaphragmen und Kathoden. Als Anoden sind Kohlenplatten *b* so eingehängt, dass die Flüssigkeit in der durch Pfeile angezeigten Richtung fliessen muss. Fig. 112 enthält ausserdem eine Vorrichtung *g* zum Hindurchziehen von Garn, Geweben u. dgl. durch den Apparat, während der Elektrolyse.

Die Anwendung der Elektricität zum Bleichen der Gespinnstfaser bespricht L. J. Matos (J. Frankl. 139, 177); nach seiner Ansicht reduciren sich die Kosten des Bleichprocesses nach dem

Verfahren von Hermite auf die Hälfte desjenigen mit Chlorkalk, ohne bestimmte Beispiele anzuführen.

Elektrolysirte Desinfectionsflüssigkeit für den Hausgebrauch soll nach E. Hermite, E. J. Paterson und Ch. F. Cooper (D. R. P. Nr. 83069) durch Elektrolyse von Chlornatrium- oder Chlormagnesiumlösung geschehen. (Könnte doch höchstens in Häusern Verwendung finden, welche elektrischen Stromanschluss haben.)

Anode für elektrolytische Wasserreinigung von E. Hermite, E. J. Paterson und Ch. F. Cooper (D. R. P. Nr. 78766) soll sich besonders zur Ausführung der im Pat. 46197 beschriebenen Desinfection von Flüssigkeiten eignen, denen Chlormagnesium, Chlorcalcium u. s. w. zugesetzt ist. Sie besteht aus einem röhrenförmigen Gewebe aus Platingaze *A* (Fig. 113), das über einen Glasstab *B* geschoben ist. Die Verbindung mit der Stromleitung stellt das über Glasstab und Platingaze geschobene Kupferrohr *C* her, das gegen den Angriff seitens der Flüssigkeit durch das Glasrohr *D* geschützt wird.

Fig. 113.



Die elektrische Abwasserreinigung nach Hermite untersuchten Roscoe und Lund (J. Chemical 1895, 224). In einer Versuchsanlage (vgl. Z. angew. 1895, 698) wurde Seewasser elektrolysirt. Bei Anwendung eines Stromes von 250 Amp. und 6,1 Volt ergaben 750 *l* Meerwasser folgende Chlorgehalte:

Dauer der Elektrolyse Minuten	Wirksames Chlor g im Liter	Zunahme in 15 Minuten
5	0,024	
15	0,085	0,085
30	0,168	0,083
45	0,246	0,078
60	—	0,077
75	0,400	0,076
90	0,470	0,070
105	0,534	0,064

Die Stärkezunahme der Lösung wird demnach für jede gleiche neu hinzukommende Strommenge allmählich kleiner. Dies tritt bei der Production grösserer Stärken noch deutlicher hervor, wie folgender Versuch mit 1 cbm Wasser zeigt.

Dauer der Elektrolyse	Wirksames Chlor g im Liter
1 Std. 0 Min.	0,253
2 „ 0 „	0,446
2 „ 30 „	0,520
3 „ 30 „	0,637
4 „ 30 „	0,754
5 „ 30 „	0,888
6 „ 0 „	0,966
6 „ 30 „	1,047
7 „ 0 „	1,136

Wenn die Elektrolyse nicht weiter wie bis zur Erzeugung von 0,75 g Chlor im Liter fortgesetzt wird, ist sie zwecklos, weil eine solche Lösung sehr unbeständig ist; sie fällt innerhalb 24 Std. auf 0,5 g, dann kann sie aber nicht mehr desinficirend wirken. Bacteriologische Untersuchungen zeigten, dass eine 1 g starke Lösung schon innerhalb 30 Min. Bacillus coli communis sicher tödtet, während Bacillus subtilis selbst dieser Stärke bei einer 10fachen Menge Chlorwasser noch widersteht. Die von Hermite vorgeschriebene Stärke von 0,5 g reicht auf keinen Fall aus, da sie erstens überhaupt nicht kräftig genug desinficirend wirkt und zweitens sehr wenig haltbar ist. Eine Lösung von 0,5 g verliert in den ersten 24 Std. 90 Proc., eine solche von 0,75 g 34 Proc. und eine von 1 g nur 10 Proc. Eine Lösung von 1 g desinficirt innerhalb 1/2 Std., in gleicher Menge der zu reinigenden Abwässer angewandt, selbst nach 24stündigem Stehen noch. Bacillus subtilis tödtet sie allerdings nicht. Das elektrolysirte Seewasser löst auch die Fäces nicht auf und desinficirt sie nur äusserlich. Dagegen nimmt schon Lösung von 0,25 g den Geruch.

Zur elektrolytischen Reinigung von Wasser will es G. Oppermann (D. R. P. Nr. 79 572) ozonisiren, dann unter Verwendung von Aluminiumelektroden das Ozon und Wasserstoffsuperoxyd wieder entfernen. Die ganze Einrichtung ist auf einem Wagen befestigt.

Ozon-Bleichanlage in Greiffenberg in Schl. wird beschrieben (Elektr. Anz.), welche nach Pat. 78 839 u. 77 117 von Siemens & Halske und Keferstein arbeitet (vgl. J. 1894, 416 u. 419). Das Ozon muss möglichst rein und die in dem zu ozonisirenden Garn enthaltene Wassermenge eine bestimmte sein; die hierfür im Betrieb zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln sind indessen leicht zu handhaben. Für Erzielung von 3/4-Bleiche genügt, statt der Rasenbleiche, eine einmalige Ozonisirung von etwa 7 Stunden. Um Vollbleiche zu erreichen, sind 2 bis 3 solche Ozonisirungen, unterbrochen durch gewisse Zwischenhandlungen, erforderlich. Eine Einwirkung des Sonnenlichts während der Ozonisirung ist viel geringer als bei der Rasenbleiche, so dass es mittels Ozons auch möglich ist, Nachts zu bleichen und der Einfluss des Wetters, welcher bei der Rasenbleiche so wichtig ist, bei der Ozonbleiche fortfällt. Die Behandlung des Garnes nach der Ozonisirung besteht, wie bisher nach der Rasenbleiche, im Wesentlichen in der Anwendung von Chlorkalk; derselbe wird indessen viel schwächer genommen als nach der Rasenbleiche. — Das Ozon wird nicht aus Sauerstoff, sondern aus Luft hergestellt. Die Einrichtung der Greiffenberger Ozon-Bleichanlage unterscheidet sich von den gewöhnlichen Bleichereien nur durch die Hinzufügung der Ozon-Anlage, d. h. einer Anlage, in welcher Ozon erzeugt, und einer Ozonkammer, in welcher das Garn ozonisirt wird. Die Ozon-Erzeugungsanlage besteht aus einer Luftpumpe oder einem Ventilator, welcher Luft durch die Ozon-Erzeugungsanlage in die Ozonkammer treibt, einem Apparat zum Trocknen der Luft, dem Ozon-Erzeugungsapparat, bestehend aus 60 sog. Ozonglimmerröhren, von denen je 10 zu einem „Rohrgitter“ vereinigt sind, den elektrischen

Maschinen, d. h. einer besonders für Ozonerzeugung konstruirten Wechselstrommaschine, einer zur Magnetisirung der letzteren dienenden Dynamomaschine, einem Transformator und den nöthigen Messinstrumenten, und endlich der Dampfmaschine. Diese Anlage verbraucht etwa 3 Pf., wenn nur Ozon erzeugt wird. Jede Trockenkammer lässt sich zu einer Ozonkammer benutzen; die Wände werden weiss tapezirt, die gewöhnlichen Aufhängevorrichtungen für das Garn werden aufgestellt und am Boden wird ein kammförmiges System von mit Löchern versehenen eisernen Gasröhren ausgelegt, durch welche das Ozon eintritt. Auch die Rohrleitung, welche das Ozon von dem Maschinenraum nach der Ozonkammer bringt, besteht aus gewöhnlichem eisernen Gasrohr, alle Rohre sind inwendig mit einer Schutzmasse, welche vom Ozon nicht angegriffen wird, bekleidet. Zum Ozonisiren wird das feuchte Garn in der Ozonkammer aufgehängt, die Kammer geschlossen und Ozon eingeleitet; nach vollzogener Ozonisirung wird die Kammer geöffnet und das Garn entfernt. Wird das Ozon in die leere Kammer eingeleitet, so ist der Geruch so heftig, dass man es nicht lange darin aushält; ist dagegen das Garn in der Kammer aufgehängt, so absorbirt dasselbe das Ozon so stark, dass man ohne Beschwerde in der Kammer sich aufhalten kann; man kann daher auch während der Ozonisirung die Kammer betreten und den Fortschritt des Bleichens am Garn beobachten. Um die Maschinenanlage möglichst auszunutzen, empfiehlt es sich, zwei Ozonkammern einzurichten und dieselben abwechselnd, z. B. in halbstündigem Wechsel, zu ozonisiren; während die eine Kammer frisches Ozon erhält, wird alsdann in der anderen Kammer das vorhandene Ozon vollständig absorbirt. In Greiffenberg ist nur eine Ozonkammer eingerichtet, weil dieselbe für die zu verarbeitende Garnmenge, etwa 550 k oder eine Post täglich, genügt. Durch Einrichtung von zwei Ozonkammern und Ausdehnung der Arbeitszeit auf 10 bis 12 Stunden lässt sich die täglich zu ozonisirende Garnmenge, mit derselben Maschinenanlage, auf 2 Posten steigern.

Elektrische Gerbung. Nach Fölsing (Z. Elektr. 1895, 167) ist erste Bedingung bei der Schnellgerbung das Gerben mit Extract. Von vielen Fabriken wird zur Schnellgerbung vollständig untaugliches Extract auf den Markt gebracht, deshalb untauglich, weil nicht gereinigt, geklärt und entfärbt. Das gilt nun vom Eichen-, Fichten- und Quebrachoextracte. Stellt man sich beispielsweise eine Lösung von Quebrachoextract dar, d. h. man löst flüssiges oder festes Quebrachoextract in kochendem Wasser und verdünnt bis zu der zum Gerben gewünschten Stärke, dann wird man bald bemerken, dass sich schon nach kurzer Zeit Harzkörperchen, Pflanzenschleim und Farbstoffantheile ausscheiden. Diese Ausscheidung ist bei manchen Extracten so stark, dass sich beim Gerben auf der Haut eine förmliche Schmiere festsetzt. Die Hautporen verstopfen sich und mit dem Weitergerben ist es vorbei, wenn nicht Abhilfe geschaffen wird. Diese Missstände werden vermieden, wenn die Gerbstoffextractfabrikanten geklärte, entfärbte, von Harzen, Pflanzenschleim und Farbstoffen befreite Extracte liefern (J. 1893, 567).

Die bereits seit einigen Jahren in bedeutenden Gerbstoffextractfabriken, z. B. in den Fabriken der Millers Tanning Co. Lt. London, in der Mitrowitzer Eichenholzextractfabrik in Mitrowitz in Slavonien u. s. w. eingeführte Klärungsmethode hat Fölsing neuerdings durch eine wirksamere ersetzt. Die Anwendung der geklärten und entfärbten Extracte ist zur Schnellgerbung unbedingt nothwendig; die Poren der Haut stehen ungehindert dem schwellenden und gerbenden Mittel offen und die Gerbung muss eine raschere sein, was angeblich durch Versuche nachgewiesen wurde. Ferner sind zur Schnellgerbung noch mehrere mechanische und andere Hilfsmittel nothwendig, z. B. Bewegung der Häute und Brühen (Walkfass), Zusätze (Terpentinöl u. s. w.), um die Porenöffnung noch zu erhöhen, Temperaturregulirung der Gerbstoffbrühen u. a. m. Durch alle diese Hilfsmittel ist man im Stande, für einige Lederarten eine beträchtliche Gerbebeschleunigung hervorzubringen, welche jedoch vollständig durch die Beschleunigung der elektrischen Gerbeverfahren überholt wurde, besonders durch die Verfahren von Worms & Balé, sowie dessen Ableger das Groth'sche Verfahren, schliesslich durch das deutsche elektrische Gerbeverfahren von Fölsing (J. 1893, 1136). Die Beschleunigung der Gerbedauer ist also der wesentliche Zweck jedes elektrischen Gerbeverfahrens, selbstredend ohne dadurch die Qualität des erzeugten Leders zu beeinträchtigen. Dieses Ziel ist weder vom Worms & Balé'schen, noch vom Groth'schen Verfahren vollständig erreicht worden, auch liessen beide Verfahren nur die Herstellung von leichteren Ledersorten zu, jedoch ergab das Groth'sche Verfahren in dieser Hinsicht gegen das Worms & Balé'sche eine merkliche Verbesserung, freilich auf Kosten der Gerbebeschleunigung. Der Worms & Balé'sche Apparat, welcher die Verbindung von Bewegung und Strom ermöglicht, hat die Form einer Trommel von 3,5 m Durchmesser und 2,5 m Länge; er fasst etwa 12 cbm und ist im Innern des Cylindermantels in regelmässigen Abständen mit kurzen geglätteten Zapfen gespickt. Am Cylindermantel befinden sich in gleichmässiger Entfernung voneinander vier quadratische Mannlöcher, welche durch Klappen mit Bajonettverschluss dicht verschlossen werden können, ferner sind noch in der Mitte des Mantels in gleichen Abständen vier Hähne angebracht, welche zum Ablassen der Brühen dienen. Die Trommel dreht sich um ihre Achse (nicht durch die Trommel hindurchgehend), welche ihre Lager in gusseisernen Trägern hat, die Trommel ist aber so aufgestellt, dass ungefähr $^2/_3$ davon über dem Fussboden sich befinden, der andere Theil ragt in eine cementirte, geneigte Längsrinne hinein, welche den Zweck hat, die abgelassenen Brühen aufzunehmen und einem Sammelbassin zufliessen zu lassen. Der elektrische Gleichstrom wird von einer kleinen Grammecompoundmaschine geliefert, läuft in übersponnenen Drähten auf zwei isolirte Klemmen, von da durch je eine Feder; diese Federn schleifen auf zwei Kupferstreifen, welche beide rund um die Trommel gelegt sind und welche ihrerseits je mit ihren Elektroden wieder in Verbindung stehen. Die Elektroden sind aus Kupferdraht und am inneren

Cylindermantel befestigt. Will man nun eine Gerbung vornehmen, so werden die Blössen, welche nach alter Weise erhalten wurden, durch ein Mannloch der Trommel in dieselbe geschafft (700 k), dann 5 cbm Eichenextractlösung von 3° Bé. hinzufliessen lassen, dann werden noch für jede Trommel zwei Handfässchen Terpentinöl hinzugefügt und die Mannlöcher alsdann dicht verschlossen. Hierauf wird die Trommel in Bewegung gesetzt und zugleich lässt man einen Strom von 11,5 Amp. und 74 Volts durch den Apparat hindurchgehen. Die Umdrehung und die Elektrolyse dauern je nach der Natur der Haut 48 bis 144 Stunden. Während des Gerbeprocesses entsteht eine beträchtliche Temperaturerhöhung auf 30°, ebenso eine Druckbildung, hervorgerufen durch ein elektrolytisch erzeugtes Gasgemenge. Ein weiterer Fehler des Verfahrens ist ohne Frage die Trommelwalke; denn hierdurch wird das Leder erfahrungsgemäss weich, locker und lappig. Das Verfahren von Groth sucht diesen Fehler zu verbessern, indem die Häute in Rahmen gespannt werden und sich hierin bewegen. Das Leder, welches nach diesem Verfahren gegerbt wurde, ist besser als das nach Worms & Balé hergestellte, die Gerbedauer ist aber auch eine längere. Schwerere Ledersorten, wie schweres, mittleres und gewöhnliches Vache lassen sich nicht in der kurzen Zeit herstellen, wie beide Patentinhaber angeben. Hier reichen 3 Monate nicht aus, gegenüber der Angabe von 6 Tagen, dies gilt besonders vom Groth'schen Verfahren für schwere Ochsenhäute; denn das von Worms & Balé kann für schwerere Ledersorten gar nicht, höchstens für ganz leichtes Vache noch in Betracht kommen und dieses Leder ist trotz aller Bearbeitungen noch locker genug. Das elektrische Gerbeverfahren von Fölsing gestattet angeblich, leichte und schwere Ledersorten marktfähig in 3 bis 6 Tagen herzustellen. In einer Grube hängen die Häute, aus einer benachbarten Grube wird die Gerbstoffbrühe durch eine starkwirkende Pumpe (6 bis 10 hl die Minute) in das Gerbebassin, worin die Häute hängen und welches einen doppelten Siebboden besitzt, hineingepumpt und durch das Sieb gleichmässig der Druck vertheilt. Das Gerbebassin ist mit einem Ueberlaufrohre nach dem benachbarten Bassin versehen und beginnt von hier aus der Kreislauf durch die Pumpe continuirlich von neuem. Das Gerbebassin ist 3 m lang, 2,5 m tief, 2 m breit, die vernickelten Kupferelektrodenplatten sind sich gegenüber an den beiden Längswandungen des Bassins aufgestellt, so dass der Strom quer durch die Häute passiren muss. Ueber dem Brühenbassin ist noch ein kleines Extractreservoir angebracht, um die Gerbstofflösung nach Bedarf zu verstärken. In der Stromleitung von Pol zu Pol der Siemens'schen Gleichstrommaschine (sogen. Schiffsmaschine) befand sich ein Widerstand, Ampèremeter und das Voltmeter parallel geschaltet. — Nach Fölsing war nach 72 Stunden leichtes Vache tadellos gar, schweres Vache nach 5, schwere Ochsen nach 6 Tagen. Die Farbe war bei Anwendung von nichtgeklärtem Extracte mangelhaft, wurde aber ausgezeichnet hell und sehr gut bei Verwendung von Mitrowitzer Eichenholzextract mit einem geringen Zusatze von Hemlokextract. Gearbeitet

wurde bei 12 Ampères und 60 Volts. Die Analysen ergaben, dass sich das elektrisch gegerbte Leder hinsichtlich seiner Zusammensetzung nach nicht von dem auf alte Weise gegerbten Leder unterscheidet.

Art des Leders	Gerbedauer	Wasser	Nicht gebundener Gerbstoff	Gebundener Gerbstoff	Thierische Faser
	altes Verfahren				
Schweres Rind	1 Jahr	12,0	3,8	36,0	42,1
Schweres Rind	72 Stunden	13,9	2,7	38,9	39,5

Es ist auf alle Fälle schwierig anzugeben, worin die Wirkung bei der elektrischen Gerbung eigentlich besteht, doch deutet alles darauf hin, da sowohl Gleichstrom als auch Wechselstrom (elektrisches Gerbeverfahren von Abom und Landin gerbt in 3 Monaten Leder mit Zuhilfenahme des Wechselstromes, was sonst 6 bis 10 Monate beanspruche), dass der endosmotische Process durch den Strom beschleunigt wird. (Diese Angaben bedürfen weiterer Bestätigung.)

Reinigung von Zuckersäften. Nach Javaux und Gallois (Amer. P. 543 249) wird der mit Kalk versetzte Saft der Einwirkuug eines elektrischen Stromes unter Verwendung von Bleiplatten als Anoden ausgesetzt. (Vgl. J. 1894, 427.)

Elektrolytische Reinigung von Zuckersäften bespricht Daix (Sucr. ind. 1894, 743). Clement versuchte schon im J. 1848, Melasse elektrolytisch zu reinigen; dann folgten Despeisis u. A. (vgl. Z. Böhmen 19, 346). Das Verfahren von Schollmeyer (J. 1894, 427) soll praktisch sein. (Vgl. J. 1893, 801.)

Herstellung von Hefe. Nach F. J. Moller (D. R. P. Nr. 81 228) soll der elektrische Strom bei einer bestimmten Stärke die Entwickelung gewisser Mikroben hindern, während andere bei derselben Stromstärke noch lebensfähig bleiben. So hat Saccharomyces cerevisiae eine grössere Widerstandskraft gegen den elektrischen Strom als sämmtliche Spaltpilze, und von diesen hat der Milchsäurebacillus wieder die grösste Widerstandskraft. Ebenso besitzen die Hefearten ein verschiedenes Widerstandsvermögen. In Folge dessen hat man es (angeblich) in der Hand, sich nicht nur diejenige Hefeart zu züchten, welche am geeignetsten ist und die grössten Ausbeuten erzielen lässt, sondern auch diese erzielte Hefe vor Verunreinigung durch andere Mikroben rein zu erhalten. — Die Maische wird nach dem Verzuckerungsprocess direct auf die Anstelltemperatur von 15 bis 18° abgekühlt, wobei man zur Verhinderung der Entwickelung der Spaltpilze bezw. zur Abtödtung von Fermenten, welche aus der Luft oder von den verwendeten Materialien und Gegenständen herrühren, während der ganzen Dauer der Abkühlung einen elektrischen Strom bis zur Stärke von 5 Amp. einleitet. Dies kann je nach den verwendeten Maisch- und Kühlapparaten in verschiedener Weise geschehen, z. B. durch Einhängen von Zinkblech- oder Aluminium-

elektroden, wobei immer die Anode an den Boden des Gefässes zu liegen kommt, während die Kathode auf der Oberfläche der Maische aufliegt. Es können auch durch Verbindung mit der Leitung die Kühlschlangen oder Kühltaschen direct als Anode benutzt werden. Die Mutterhefe, die vom letzten Gährungsprocess aufbewahrt worden ist, wird ebenfalls durch directe Einschaltung des metallenen Aufbewahrungsgefässes in den positiven Stromkreis mit einem Strom in der Stärke von etwa 5 Amp. elektrisirt, bis die in die Hefe hineingelangten Spaltpilze grösstentheils abgetödtet erscheinen. Die Stromstärke zu diesem Process schwankt in den Grenzen von 3 bis 7 Amp., je nach der gewünschten Hefeart. Insofern fortwährend ein Strom von derselben Stärke benutzt wird, erhält man auch eine Hefe, welche zum grössten Theil die gewünschten Zellformen enthält. Diese Hefe wird nun mit der gekühlten und elektrisirten Maische vorgestellt und noch während der nun rasch eintretenden Gährung und Hefevermehrung mit einem positiven Strom von der für die Hefegattung gewünschten Stärke behandelt, d. h. das Gefäss zum Vorstellen der Maische mit Hefe wird in den positiven Stromkreis eingeschaltet, dessen Stärke schon früher ermittelt wurde. Auf diese Weise erhält man (angeblich) eine grosse Menge reiner und kräftiger Hefe, welche nunmehr direct der gekühlten Maische zugesetzt wird. — Bei Versuchen wurden die Ströme mittels eines Siemens'schen Torsions-Galvanometers gemessen, welches in den Stromkreis zwischen Batterie und Hefegefäss mit einem Normalwiderstand eingeschaltet wurde, derart, dass auch der Widerstand im Gefäss selbst, also die Stromstärke, die auf die Hefezellen thatsächlich einwirkte, bestimmt werden konnte. Diese betrug 0,3 bis 0,5 Amp., bei einer elektromotorischen Kraft von 5 bis 6 Volts. — Dieses Verfahren soll auch zur Züchtung einer bestimmten Art von Mikroorganismen Anwendung finden, so dass in Kulturen, welche verschiedene Mikroorganismen enthalten, durch Einleiten eines Stromes von einer Stärke, welche sich für die schliesslich zu züchtende Mikrobenart am besten eignet, alle anderen Mikroben abgetödtet werden. Enthält z. B. eine Kultur neben Zellen von Sacch. cerevisiae Buttersäure- und Milchsäurebacillen, und wird nun diese Kultur mit einem Strom von 2 Amp. behandelt, so werden, wie durch vielfache Versuche erwiesen ist, die Buttersäurebacillen abgetödtet. Bei einem stärkeren Strom bis zu 3 Amp. werden alsdann die Milchsäurebacterien vernichtet, und nunmehr erscheinen nur noch die Zellen von Saccharomyces lebensfähig, und zwar sind alle diese Zellen von einer einheitlichen Form. Werden Kulturen von Saccharomyces cerevisiae verschiedener Abstammung zusammen angesetzt und mit einem einheitlichen Strom elektrisirt, so verschwinden die verschiedenen Formen der Hefezellen und wird alsdann eine Reinzucht nach Hansen's System angelegt, so erhält man immer nur Hefezellen von demselben Aussehen und derselben Gährkraft. Bei Versuchen schwankten die Stromstärken für Hefen verschiedenster Art bei Unterhefen von 3 bis 7 Amp. So wurde z. B. Saccharomyces pastorianus caseouse rein erhalten durch Elektrisiren von unreinen Kulturen mit

einem Strom von 6 Amp., und es erschienen erst alle Zellen bei einem Strom von 10 Amp. abgetödtet. Regensburger Brauerei-Unterhefe erhielt sich in Form und Gährkraft bei einem Strom von 32 Amp., Brauerei-Kernhefe bei 4 Amp. u. s. w.

Neue Bücher.

Elektrische Kraftübertragung und Kraftvertheilung. Nach Ausführungen durch die Allgemeine Elektricitätsgesellschaft Berlin. (Berlin, J. Springer.)

Unter diesem Titel hat die Allgemeine Elektricitätsgesellschaft der 35. Hauptversammlung des Vereins deutscher Ingenieure ein elegant ausgestattetes Büchlein als Festgeschenk dargebracht. Dieses Buch hat einen dreifachen Zweck. Zunächst gibt es eine sehr populäre Darstellung der elektrischen Kraftübertragung, sodann enthält es einen sehr reichen Schatz praktischer Betriebsdaten und endlich enthält es in einem Anhange ausführliche Beschreibungen und Preislisten über die Fabrikate der Gesellschaft.

M. L. Blanc: Lehrbuch der Elektrochemie. (Leipzig, O. Leiner.) Pr. 4,50 Mk.

Dieses Lehrbuch ist in erster Linie für Studirende der Naturwissenschaft und solche bestimmt, welche nach vollendetem Studium bereits in der Praxis stehen. Um aber von dem Buche rechten Nutzen zu haben, fordert der Verf. ein ernstes Studium. An verschiedenen Stellen wird auch höhere Mathematik verlangt. Die ganze Darstellung erscheint durchaus zweckentsprechend, so dass das Lehrbuch besonders Studirenden empfohlen werden kann.

W. Borchers: Elektro-Metallurgie. (Braunschweig, H. Bruhn.) 2. Aufl.

Die vorliegende Abtheilung dieses Buches behandelt die Leichtmetalle. Dies Buch ist durch alle neuen Angaben wesentlich vermehrt und verbessert; hin und wieder hätten auch Kürzungen stattfinden können, so auf S. 19. Ref. hat zuerst die Herstellung von Magnesium aus Carnallit durch Dynamo-Elektricität vorgeschlagen und in kleinem Maassstabe ausgeführt (J. 1882, 120). Die damals vorgeschlagenen Apparate für den Grossbetrieb haben jetzt nur noch geschichtlichen Werth, den sie wohl auch behalten werden. In ein technisches Buch gehört aber die ausführliche Beschreibung nicht mehr. Im Uebrigen verdient das Buch die weiteste Verbreitung. F.

O. Fröhlich: Ueber Isolations- und Fehlerbestimmungen an elektrischen Anlagen. (Halle, W. Knapp.) Pr. 8 Mk.

Verf. gibt eine recht gute Anleitung, Isolations- und Fehlerbestimmungen auch während des Betriebes auszuführen. Dieselbe kann besonders allen Elektrochemikern bestens empfohlen werden.

Häussermann: Die Elektricität im Dienste der chemischen Industrie. (Rede, als Manuscript gedruckt.)

H. Jahn: Grundriss der Elektrochemie. (Wien, A. Hölder.) Pr. 8 Mk.

Eine recht gute Darstellung der theoretischen Elektrochemie, welche allen Chemikern, die sich für dieses neue Wissensgebiet interessiren, empfohlen werden kann. Auch den Chemikern, welche sich praktisch mit Elektrolyse beschäftigen, wird diese Einführung in die wissenschaftliche Elektrochemie von Nutzen sein.

G. Kapp: Elektrische Kraftübertragung. Deutsch von L. Holborn und K. Kahle. (Berlin, J. Springer.) Pr. 8 Mk.

G. Langbein: Vollständiges Handbuch der galvanischen Metall-Niederschläge. (Leipzig, J. Klinkhardt.)

Die vorliegende dritte Auflage dieses vortrefflichen Buches über Galvanostegie und Galvanoplastik ist aufs Neue wesentlich verbessert und vermehrt. Wenn auch der theoretische Theil des Buches wohl etwas vollkommener sein könnte, so beeinträchtigt dieses doch die hervorragend praktische Brauchbarkeit des Buches in keiner Weise. Es ist daher Allen, welche sich mit Galvanoplastik u. dgl. beschäftigen wollen, als zuverlässiger Führer zu empfehlen.

R. Lüpke: Grundzüge der wissenschaftlichen Elektrochemie auf experimenteller Basis. (Berlin, Jul. Springer.) Pr. 3 Mk.

Das kleine Buch ist in erster Linie für den Unterricht bestimmt und für diesen auch empfehlenswerth; es eignet sich aber auch für den Selbstunterricht und wird daher manchem Chemiker willkommen sein.

H. Ostwald: Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre. (Leipzig, Veit & Cp.)

Sehr beachtenswerth!

R. Rühlmann: Grundzüge der Elektrotechnik. (Leipzig, O. Leiner.)

Der Titel dieses Werkes lässt vermuthen, dass es das gesammte Gebiet der Elektrotechnik umfasst. Das ist jedoch nicht der Fall, denn der Verfasser beschränkt sich auf die Behandlung der Gleichstrommaschinen, Accumulatoren und der Messapparate für Gleichstrom und Licht. Apparate und Maschinen für Wechselstrom, sowie die praktischen Anwendungen der Elektricität sind nicht behandelt worden.

P. Schoop: Die Secundär-Elemente. 1. und 2. Theil. (Halle a. S., W. Knapp.) Pr. je 8 Mk.

Der 1. Theil behandelt sehr eingehend die Theorie der Blei-Sammler und Construction von Planté-Batterien. Im 2. Theil wird eingehend die Fabrikation der Blei-Sammler, die Nutzwirkung und Untersuchung derselben, sowie ihre Verwendung für Beleuchtungsanlagen beschrieben. Das Buch kann auch Chemikern bestens empfohlen werden.

E. F. Smith: Elektrochemische Analyse. Deutsch von M. Ebeling. (Berlin, Weidmann.) Pr. 2,50 Mk.

F. Vogel: Theorie elektrolytischer Vorgänge. (Halle, W. Knapp.) Pr. 5 Mk.

Nach Besprechung der Maasseinheiten u. dgl. folgt die der elektrolytischen Leitung, der Arbeit elektrolytischer Processe, Elektrolyse durch Wechselströme u. dgl. Verf. setzt Differential- und Integralrechnung voraus, so dass das Buch besonders jüngeren Chemikern empfohlen werden kann.

B. Wiesengrund: Die Elektricität. (Frankfurt, H. Bechhold.) Pr. 1 Mk.

Verf. sucht auf 58 Seiten die gesammte Elektricität zu behandeln.

IV. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; unorganisch.

Schwefel, Schwefelsäure.

Zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelkies wird dieser nach A. Buisine (D. R. P. Nr. 79 706) bei etwa 700° abdestillirt, der Rückstand in der (J. 1894, 431) angegebenen Weise weiter verarbeitet.

Zur Gewinnung von Schwefel aus gebrauchter Gasreinigungsmasse will A. E. Broadberry (Gasw. 23, *643) mit 70 bis 80° heissem Benzol ausziehen (was schwerlich vortheilhaft ist).

Bestimmung des Schwefels in Schwefelkies. G. Lunge (Z. angew. 1895, 69) widerlegt die Angaben von Gladding (J. 1894, 461) und vertheidigt sein Verfahren (J. 1889, 362).

Plattenthurm nach Lunge-Rohrmann in der Schwefelsäurefabrikation hält P. W. Hofmann (Z. angew. 1895, 407) nicht für vortheilhaft. Dagegen zeigt G. Lunge (das. S. 409) dass der Plattenthurm auch hierfür gut geeignet ist.

Gloverthurm-Steine. J. A. Bachmann (J. Amer. 1895, 360) untersuchte Steine von folgender Beschaffenheit:

Spec. Gewicht	1,93
Härte	7,5
Farbe	braunblau
Bruch	blau
SiO_2	72,11 Proc.
Al_2O_3	20,58 „
Fe_2O_3	5,48 „
CaO	0,92 „
MgO	0,54 „

Ein Stein im Gloverthurm nahm an Gewicht von 2934,22 g bis 2920,05 ab in 10 Wochen. Ein ganzer Stein verlor, 5 Stunden in 66° Schwefelsäure gekocht, 0,08 Proc. Ein Stück aus dem Innern eines Steines verlor unter denselben Bedingungen 0,15 Proc.

Theorie des Bleikammerprocesses von G. Lunge und G. Porschnew (Z. anorg. 7, 209). Stickstofftrioxyd ist von G. Porschnew einer sorgfältigen Untersuchung unterzogen worden, deren Ergebnisse er in folgenden Sätzen zusammenfasst:

1. NO_2 und NO verbinden sich gar nicht oder nur in sehr geringem Maasse zwischen den Temperaturen + 27,3° und 100°.

2. NO und Peroxyd (N_2O_4) verbinden sich bei — 21° so gut wie quantitativ (98,3 Proc.) zu einem chemischen Individuum, dem Salpetrigsäureanhydrid. Dasselbe ist beständig unter der erwähnten Temperatur bei gewöhnlichem Drucke, die Zersetzung fängt dagegen schon in flüssigem Zustande über der Temperatur von — 21° an.

3. Producte der Einwirkung von Sauerstoff auf überschüssiges NO-Gas (wobei sich gasförmiges N_2O_3 bilden sollte) verhalten sich gegen Schwefelsäure identisch mit einem Gemisch von NO und Peroxyd.

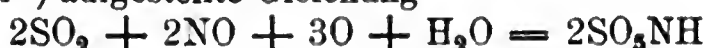
4. Dämpfe des flüssigen N_2O_3 sind der Einwirkung von überschüssigem Sauerstoff gegenüber nicht stabil, sie verwandeln sich vielmehr vollständig zu Peroxyd.

5. Der Dampf vom flüssigen N_2O_3 nimmt dasselbe Volumen ein wie das Gemisch von NO und Peroxyd, aus dem es entstanden.

Das unter — 21° bei gewöhnlichem Drucke flüssige Salpetrigsäureanhydrid bildet eine rein indigoblaue Flüssigkeit. Das bei Erhöhung der Temperatur entstehende Gemisch reagirt jedoch völlig analog einem Gase von der Zusammensetzung N_2O_3.

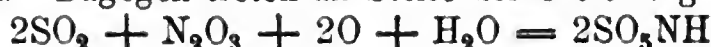
G. Lunge weist darauf hin, dass durch diese Untersuchungen seine Theorie des Bleikammerprocesses keine wesentliche Aenderung erfährt. Der Vorgang in der Bleikammer kann durch folgende Formeln wiedergegeben werden:

Die früher [1]) aufgestellte Gleichung



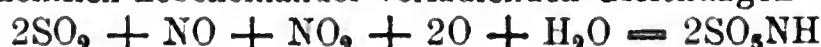
$$2SO_2 + 2NO + 3O + H_2O = 2SO_5NH$$

bleibt bestehen. Dagegen treten an Stelle der Gleichung



$$2SO_2 + N_2O_3 + 2O + H_2O = 2SO_5NH$$

die wahrscheinlich nebeneinander verlaufenden Gleichungen



$$2SO_2 + NO + NO_2 + 2O + H_2O = 2SO_5NH$$

und



$$SO_2 + NO_2H + O = SO_5NH.$$

Das nach der Gleichung



$$2SO_5NH + H_2O = 2SO_4H_2 + N_2O_3$$

primär entstehende Stickstofftrioxyd zersetzt sich sofort nach den Gleichungen



$$N_2O_3 = NO + NO_2$$

und



$$N_2O_3 + H_2O = 2NO_2H.$$

Die gebildeten Producte wirken dann nach den gegebenen Gleichungen neben Sauerstoff (und Wasser) auf überschüssige Schwefligsäure unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure ein.

Schwefelsäurefabrikation empfiehlt A. M. Benker (Mon. sc. 1895, 321) dadurch zu verbessern, dass in die letzte Kammer noch schweflige Säure mit Dampf eingeblasen wird. Es soll so vermieden werden, dass Stickstoffetroxyd in die Gay-Lussac-Thürme gelangt, von

1) Vgl. Ferd. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, 14. Aufl., S. 392.

wo es sonst als Dioxyd entweicht. Die in St. Denis und Avignon festgestellten Ersparnisse an Salpeter sollen ganz bedeutend sein.

Concentrationsapparat für Schwefelsäure von J. Levinstein (D. R. P. Nr. 80 623) bezweckt eine getrennte Abführung der aus den Concentrationsgefässen entweichenden, vorwiegend aus Wasser bestehenden Dämpfe und der schweren Schwefelsäuredämpfe. Dies wird dadurch erreicht, dass ausser aus der terrassenförmigen Concentrationscolonne bis zu gleichem Niveau sich erhebenden und für die aufsteigenden Wasserdämpfe bestimmten Verticalrohren noch eine Saugvorrichtung angeordnet ist, durch welche die tiefer gelagerten Säuredämpfe in die Vorlage gesaugt und in concentrirter kalter Schwefelsäure (am besten der aus der Colonne continuirlich abfliessenden und in der Vorlage stark gekühlten Säure) condensirt werden. Da die Säuredämpfe nicht wieder, wie bei den bekannten Concentrationsapparaten, durch Mischung mit den Wasserdämpfen verdünnt werden, so wird die zur Eindampfung der bisher erhaltenen verdünnten Säure erforderliche Wärmemenge bei vorliegendem Apparat gespart. Durch die Condensation der (praktisch genommen, wasserfreien) Säuredämpfe in concentrirter Säure wird der Concentrationsgrad der letzteren, trotz Anwendung gleicher Temperaturen, bedeutend erhöht. (Z. angew. 1895, *324.)

Concentrationsapparat für Schwefelsäure. Nach G. Krell (D. R. P. Nr. 83 540) dient als Destillirgefäss ein Rohr A (Fig. 114 u. 115) von Gusseisen, Platin oder Gold. Falls die beiden letzteren Metalle Anwendung finden, werden sie durch eine schmiedeiserne Hülle vor dem Angriff des feuerflüssigen Bleies geschützt. Das Rohr A liegt wagrecht und wird an beiden Enden zur Hälfte durch Dämme B aus gleichartigem Metall geschlossen, so dass das Rohr beim Betriebe zur Hälfte mit Schwefelsäure gefüllt bleibt. Beide Enden des Rohres sind mit einer Vorrichtung zum Condensiren, Abkühlen und Abführen der Schwefelsäuredämpfe versehen. Das Rohr A liegt vollständig untergetaucht in geschmolzenem Blei, welches in dem Behälter E enthalten und durch directe Beheizung des Behälters entsprechend hoch erhitzt ist. Lässt man durch den Einlauftrichter C vorgewärmte Schwefelsäure einfliessen, so füllt sich das Rohr A bis zur Hälfte (bis zur Höhe der Dämme B), und durch die Uebertragung der Wärme des feuerflüssigen Bleies wird die Schwefelsäure in Dampf verwandelt. Durch den an das Einlaufende des Rohres angeschlossenen Kühler liefert das Rohr eine schwache Destillatsäure, während der am entgegengesetzten Ende angebrachte Kühler die verstärkte Destillatsäure gibt. Je nach Regelung des Zuflusses

Fig. 114.

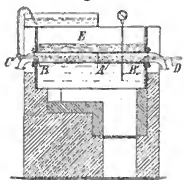
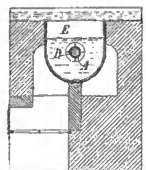


Fig. 115.



bei C und entsprechender Führung des Feuers soll das Rohr D zur Abführung höchstconcentrirter undestillirter Säure benutzt werden. Durch Verwendung des flüssigen Bleies wird angeblich erreicht, dass die Verwandlung der Schwefelsäure in Dampf mit einer ganz geringen Temperaturdifferenz über deren Siedepunkt stattfindet. Die Zersetzung der Schwefelsäure in Anhydrid und Wasser soll dadurch auf ein Minimum beschränkt werden. Die verhältnissmässig niedrige Temperatur des Bleibades und das vollständige Eintauchen des Destillirgefässes A in das Bleibad schliesst jede Ueberhitzung aus und bedingt eine ganz gleichmässige Beheizung und Ausdehnung sämmtlicher Flächen des Destillirgefässes und damit grösstmögliche Schonung desselben.

Pattinsonirtes Blei oder Zinkentsilberungsblei. Nach A. Junge[1]) wird beim Bezug von Bleiblechen und Bleiröhren neuerdings bisweilen verlangt, dass die betreffenden Fabrikate aus pattinsonirtem Blei angefertigt seien. Namentlich gilt dies bezüglich der Bleibleche, welche im Betriebe der chemischen Industrie zur Herstellung von Schwefelsäurekammern, Concentrationspfannen und anderen Apparaten verwendet werden sollen. Die Bestellung lautet dann in der Regel auf Bleibleche: hergestellt aus „nicht mit Zink behandelten“ oder aus „zinkfreiem“ Blei, und hat es demnach den Anschein, als liege die Annahme vor, das aus der Zinkentsilberung hervorgehende Weichblei besitze einen höheren Gehalt an Zink und sei in Folge davon gegen die Einwirkung chemischer Stoffe weniger widerstandsfähig als pattinsonirtes Blei. Da auf allen grösseren Hüttenwerken die ausgebrachten Verkaufsbleie regelmässig untersucht werden, so lässt sich durch eine grosse Anzahl vorliegender Analysen das Irrige dieser Ansicht leicht nachweisen. Der Zinkgehalt der Verkaufsbleie und zwar sowohl derjenigen, welche der Zinkentsilberung entstammen, als auch der, welche beim Pattinsoniren gewonnen werden, ist nämlich ein ganz geringer und schwankt zwischen 0,0002 und 0,0005 Proc. Dabei ist er bei der letzteren Bleisorte im Durchschnitt eher etwas höher als beim Zinkentsilberungsarmblei.

Auch im Auslande ist man vielfach der Meinung, dass dem pattinsonirten Blei der Vorzug zu geben sei, und haben daher unter anderen in England Hüttenwerke, welche früher ausschliesslich mit Zink entsilberten, neuerdings nebenbei Rozan-Apparate aufgestellt, um einer etwaigen Nachfrage nach Kammerblechen aus pattinsonirtem Blei sofort genügen zu können. Es ist sogar vorgekommen, dass Besteller dem Giessen und Auswalzen persönlich beiwohnten, um sich durch den Augenschein davon zu überzeugen, dass zur Herstellung der von ihnen aufgegebenen Bleche ausschliesslich pattinsonirtes Blei benutzt werde. In Nordamerika verwendet man ebenfalls das mit Zink entsilberte Blei nicht gern zu Kammerblechen, und in manchen Gegenden sind Bleche aus derartigem Material überhaupt nicht verkäuflich. Beispielsweise stellt man

1) Jahrbuch f. d. Berg- u. Hüttenwesen im Königr. Sachsen f. d. Jahr 1895; gef. einges. Sonderabdruck.

Blei für Kammerbleche (chemical lead) aus den im Staate Missouri vorkommenden, silberfreien Bleierzen her und behauptet, dass das nicht zu scharf raffinirte Blei aus solchen Erzen noch gewisse Bestandtheile enthalte, welche den daraus hergestellten Blechen eine grössere Widerstandsfähigkeit, namentlich gegen chemische Einflüsse, zu verleihen im Stande wären, während demgegenüber bekanntlich von vielen Seiten die Behauptung aufgestellt wird, dass das reinste Blei auch das haltbarste sei. — Es muss bemerkt werden, dass am Rhein und in Süddeutschland pattinsonirtes Blei kaum dem Namen nach bekannt ist und wohl auch schwerlich in grösseren Mengen zu erlangen sein dürfte, da bekanntlich in ganz Deutschland nur noch ein einziger Pattinson-Apparat existirt, nämlich derjenige auf der Halsbrückner Schmelzhütte. Die aus den übrigen Hüttenwerken Deutschlands hervorgehenden, mit Zink entsilberten Verkaufsbleie werden zu allen möglichen Fabrikaten und Apparaten verarbeitet, welche die verschiedenste Verwendung, namentlich auch in der chemischen Industrie, erfahren, aber noch niemals hat man hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit dieses Materials begründete Klagen gehört. Vielfach wird Zinkentsilberungsblei auch zu Kammerblechen verwalzt; direct bei grösseren Schwefelsäurefabriken eingezogene Erkundigungen haben aber ergeben, dass von einer geringeren Haltbarkeit derartiger Bleie nichts bekannt war. Eine genügende Erklärung dieser sich widersprechenden Ansichten über die Brauchbarkeit des Zinkentsilberungsbleies anzugeben, erscheint schwierig, um so mehr, als die im Handel auftretenden Marken eine sehr grosse Reinheit besitzen, wie aus den nachstehenden Analysen hervorgeht.

Verkaufsblei	Sb	Cu	Fe	Zn	Ag	Bi	
England	0,0042	0,0009	0,0014	0,0002	0,0005	0,0052	Mit Zink entsilbert
Italien	0,0020	0,0010	0,0028	0,0006	0,0005	0,0009	
Harz	0,0063	0,0007	0,0005	0,0007	0,0005	0,0024	
Rhein	0,0077	0,0005	0,0017	0,0005	0,0004	0,0013	
Desgl.	0,0045	0,0002	0,0003	0,0002	0,0005	0,0172	
Desgl.	0,0037	0,0007	0,0002	0,0002	0,0005	0,0040	
Muldner Hütte	0,0005	0,0009	0,0003	0,0003	0,0007	0,0530	
Halsbrückner Hütte	0,0007	0,0795	0,0003	0,0004	0,0017	0,0318	Pattinsonblei

Das Silber wird bei der Zinkentsilberung weit vollkommener ausgebracht als durch den Pattinsonprocess. Die pattinsonirten Verkaufsbleie halten in der Regel dreimal soviel Silber, als die mit Zink entsilberten. Ebenso wird das Kupfer bei der Zinkentsilberung fast vollständig gewonnen, während das Pattinsonarmblei stets einen ziemlich hohen Gehalt dieses Metalles aufweist. Durch die dem Entsilberungsprocess vorangehende Raffination der Werkbleie, bez. durch die Entzinkung des Armbleies werden Arsen, Antimon, Zinn, Eisen, Zink sowie auch Kobalt, Nickel und Cadmium bei richtiger Arbeitsführung in genügender Weise entfernt. Dagegen geht das Wismuth bei der Zink-

entsilberung aus dem vorgelaufenen Werkblei vollständig in das Verkaufsblei über, während es durch das Pattinsoniren nur theilweise abgeschieden werden kann. So stieg beispielsweise bei einem ausländischen Hüttenwerke der Wismuthgehalt im Verkaufsblei von 0,0008 Proc. auf 0,0233 Proc., als wismuthhaltige, südamerikanische Erze zur Verschmelzung gelangten.

Ein Wismuthgehalt des zu verarbeitenden Werkbleies ist bei der Zinkentsilberung weit störender, als beim Pattinsoniren, weil bei letzterem die zu entsilbernden Werke durch den Krystallisationsprocess mehrfach gemengt werden und demnach ein etwaiger Wismuthgehalt einzelner Werkbleiposten eher Gelegenheit hat, sich zu vertheilen. Soll also der Wismuthgehalt im ausgebrachten Verkaufsblei gewisse Grenzen nicht überschreiten, so bleibt für Hüttenwerke, welche mit Zinkentsilberung arbeiten, nichts übrig, als das Verschmelzen von Erzen mit zu hohem Wismuthgehalt überhaupt zu vermeiden, oder vor der Entsilberung mit Zink das Werkblei bis auf ein Armblei mit entsprechendem Silber- bez. Wismuthgehalt zu pattinsoniren, um den grösseren Theil des Wismuthes in das beim Pattinsoniren erzielte Reichblei überzuführen, wie dies beispielsweise seit einer Reihe von Jahren auf der Muldner Schmelzhütte geschieht. — Beim Pattinsoniren wird das Wismuth um so leichter in das Reichblei übergeführt, je silberreicher das vorgelaufene Werkblei ist. Hat man beispielsweise solches von 0,5 Proc. Silber- und 0,06 Proc. Wismuthgehalt zu pattinsoniren, so erhält man hieraus Reichblei mit 2 Proc. Silber und 0,18 Proc. Wismuth, während das ausgebrachte Verkaufsblei neben einem Silbergehalt von 0,0015 Proc. noch einen Wismuthgehalt von 0,02 Proc. aufweist. Ist dagegen der Wismuthgehalt im vorgelaufenen Werkblei höher, als oben angegeben, so erhält man zwar Reichblei mit 0,29 Proc. Wismuth, dagegen ist aber auch im Verkaufsblei der Wismuthgehalt bedeutend höher, nämlich 0,054 Proc. Dasselbe tritt ein, wenn bei gleichbleibendem Wismuthgehalt das zu entsilbernde Werkblei silberärmer wird (siehe Tabelle S. 398).

Uebrigens verändert auch ein ziemlich hoher Wismuthgehalt die Eigenschaften des Bleies wenig. So liess sich beispielsweise Blei, dem man 2 Proc. Wismuth zugesetzt hatte, ohne Schwierigkeit zu Tafeln von 3 m Länge, 1,5 m Breite und 0,5 mm Stärke auswalzen. Ferner bemerkte man an Bleiblechstreifen mit 0,2 Proc. Wismuthgehalt, welche nahezu ein Jahr lang der Einwirkung von 60° B. starker Schwefelsäure bei einer Temperatur, wie solche in den Bleikammern herrscht, ausgesetzt gewesen waren, keine auffälligen Erscheinungen, insbesondere war keine wesentliche Gewichtsabnahme zu bemerken, welche auf eine theilweise Lösung des Bleis durch die Schwefelsäure hingedeutet hätte. Allem Anschein nach beeinträchtigt also auch ein sehr hoher Wismuthgehalt, wie er in Wirklichkeit im Verkaufsblei kaum vorkommen dürfte, die Widerstandsfähigkeit desselben gegen heisse, concentrirte Schwefelsäure nicht. Daraus geht hervor, dass in den im Handel erscheinenden Verkaufsbleien, mit Rücksicht sowohl auf die Beschaffenheit der Erze,

Nummer des Kessels	Wismuthgehalte einer Pattinsonbatterie nach dem Zwei-Drittelsystem		
	des zum Krystallisiren kommenden vollen Kessels	der ausgeschöpften Krystalle	der Lauge
1	0,242	0,235	0,290 Reichblei
2	0,205	0,207	0,247
3	0,200	0,204	0,243
4	0,203	0,208	0,242
5	0,183	0,176	0,181
6	0,173	0,158	0,217
7	0,162	0,157	0,212
8	0,137	0,128	0,183
9	0,132	0,115	0,174
10	0,110	0,112	0,140
11	0,105	0,085	0,130
12	0,088	0,074	0,101
13	0,064	0,070	0,092
14	0,063	0,054 Verkaufsblei	0,065

aus denen sie gewonnen wurden, als auch auf das bei der Werkbleientsilberung angewandte Verfahren, noch Nebenbestandtheile (wenn auch in geringer Menge) vorhanden sein können, und es wäre immerhin denkbar, dass durch derartige Nebenbestandtheile die Widerstandsfähigkeit des Bleies namentlich gegen die Einwirkung von Säuren (in der Hauptsache kommt hier Schwefelsäure von verschiedenen Concentrationsgraden in Betracht) beeinträchtigt würde. — Um dies zu ermitteln sind bereits vielfach Versuche angestellt worden, und zwar zumeist in der Weise, dass man kleine genau gewogene Plättchen des betreffenden Materials bei verschiedenen Temperaturen, bei Luftzutritt oder -abschluss u. s. w. der Einwirkung von Säuren aussetzte, um aus der grösseren oder geringeren Gewichtsabnahme nach Beendigung des Versuches einen Schluss auf die Güte des verwendeten Bleies zu ziehen. Dieses Verfahren hat folgende Mängel: die geringe Menge des verwendeten Probematerials, die meist kurze Dauer des Versuches und die Nichtberücksichtigung der physikalischen Beschaffenheit der Oberfläche der betreffenden Probestücke. Um daher über diese Frage Gewissheit zu erhalten und namentlich zu ermitteln, ob Zinkentsilberungsblei oder Pattinsonblei eine grössere Haltbarkeit besitze, sind bei den Muldener Schwefelsäurefabriken seit einer längeren Reihe von Jahren beide Bleisorten als Kammerbleche nebeneinander verwendet worden. Da diese Bleikammersysteme von je her nicht von so langer Dauer gewesen sind, wie diejenigen anderer Fabriken, was mit dem durch besondere Umstände veranlassten etwas höheren Salpetersäureaufwand, mit welchem man hier arbeitet, im Zusammenhange steht, so war zu vermuthen, dass bei dieser starken Inanspruchnahme der Kammerbleche ein etwas weniger widerstandsfähiges Material um so eher durch die Einwirkung der Kammergase zerstört werden würde. Hiervon ist jedoch nichts zu bemerken gewesen, viel-

mehr zeigten die Bleche, als die Bleikammern nach vieljährigem, ununterbrochenem Betriebe kalt gelegt worden waren, eine ganz normale Abnutzung, gleichgiltig, ob zu ihrer Herstellung Zinkentsilberungsblei oder Pattinsonblei verwendet worden war. — Dass übrigens die erwähnte physikalische Beschaffenheit der Oberfläche der Bleiplatten in vielen Fällen von grosser Wichtigkeit ist, wird durch die Beobachtungen bestätigt, welche man an den Wänden der Schwefelsäuresysteme machen kann, welche jahrelang den Einwirkungen der Kammergase ausgesetzt waren. Dieselben besitzen an einzelnen Stellen beinahe noch ihre ursprüngliche Stärke, während oft dicht daneben das Material mit einer Menge halbkugelförmiger Vertiefungen besetzt und stark angegriffen erscheint. Dies lässt sich kaum anders erklären, als dass die Oberflächenbeschaffenheit des Bleches eine verschiedene gewesen sein muss. An den glatten Stellen finden die sich condensirenden Wassertröpfchen keinen Halt, sondern fliessen herab, an den rauheren Partien der Oberfläche dagegen bleiben sie hängen, sättigen sich mit den in der Kammeratmosphäre vorhandenen nitrosen Verbindungen und wirken lösend auf das Blei ein, so dass allmählich eine rundliche, der Form des Tropfens entsprechende Vertiefung entsteht. Dieser Umstand ist übrigens vielen Käufern wohl bekannt und wird von Seiten derselben bei Bleiblechbestellungen häufig eine glatte Beschaffenheit der Oberfläche zur Bedingung gemacht. Dieselbe wird erzielt durch eine möglichst gleichmässige und glatte Beschaffenheit der Walzenballen, weswegen in vielen Bleiwalzwerken die Oberflächen der Walzen von Zeit zu Zeit sorgfältig abgeschliffen werden, so dass dann die fertigen Bleche wie polirt erscheinen. — Es ist vorgekommen, dass durch unrichtige Arbeitsführung bei der Zinkentsilberung das Verkaufsblei nicht genügend entzinkt wurde. Die daraus hergestellten Kammerbleche erwiesen sich wegen des zu hohen Zinkgehaltes als wenig haltbar und mussten vom Lieferanten zurückgenommen und durch neue ersetzt werden. Derartige Vorkommnisse, welche sich übrigens leicht vermeiden lassen, können dazu beigetragen haben, das mit Zink entsilberte Verkaufsblei in den Augen der Abnehmer zu discreditiren.

Von ganz besonders guter Beschaffenheit müssen auch diejenigen Bleie sein, welche zu Bleiweiss verarbeitet werden sollen. Ein Gehalt von 0,003 bis 0,005 Proc. Wismuth wirkt schon störend, obgleich die Oxydhydrate und Carbonate dieses Metalls eine weisse Farbe haben. Auch der Kupfergehalt darf nicht über 0,003 Proc. betragen und ebenso soll der Silbergehalt nicht höher als 0,0006 Proc. sein, weil sonst das Bleiweiss leicht eine röthliche Farbe bekommt. Dagegen beeinträchtigt ein Antimongehalt von 0,5 Proc. die Qualität des Bleiweisses nicht; nur die Corrosion geht etwas langsamer von statten. Letzteres macht sich übrigens bereits bei einem Antimongehalt von 0,1 Proc. bemerklich.

Obgleich nun die Bleie, welche aus der Zinkentsilberung hervorgehen, zumeist viel reiner sind, als die pattinsonirten Bleie, und namentlich nur noch einen ganz geringen Kupfer- und Silbergehalt haben, so begegnet

man doch noch vielfach der Ansicht, dass Zinkentsilberungsblei durch Pattinsoniren noch verbessert werden könnte, namentlich für die Zwecke der Bleiweissfabrikation. Thatsächlich gibt es beispielsweise in England Werke, welche regelmässig Blei aus Mechernich und Tarnowitz pattinsoniren, um dasselbe für die Bleiweissfabrikation geeigneter zu machen. Manche glauben, dass das so behandelte Blei nicht blos chemisch, sondern auch „physikalisch“ verändert werde und alsdann besseres Bleiweiss liefere. Im grossen Maassstabe angestellte Versuche haben die Unhaltbarkeit der Ansicht ergeben. So wurden auf einem englischen Hüttenwerke durch Pattinsoniren von Zinkentsilberungsblei in einem Rozan-Apparat 400 t Blei hergestellt und sodann auf Bleiweiss verarbeitet. Das ursprüngliche, zum Versuche verwandte Zinkentsilberungsarmblei hielt 0,00055 Proc. Kupfer und 0,022 Proc. Antimon. Nach dem Pattinsoniren betrug der Kupfergehalt 0,00027 Proc. und der Antimongehalt 0,0005 Proc. Das Bleiweiss, welches man aus diesen 400 t pattinsonirten Bleies herstellte, war nicht eine Spur besser als dasjenige, zu welchem man gewöhnliches Zinkentsilberungsblei verwendet hatte, auch verlief der Process in durchaus normaler Weise. Es scheint also auch in diesem Falle das Misstrauen, welches von mancher Seite dem Zinkentsilberungsblei hinsichtlich seiner Verwendbarkeit zur Bleiweissfabrikation entgegengebracht wird, auf einem Vorurtheil zu beruhen.

Die Verwendung von bleiernen Pfannen zur Concentration von Schwefelsäure, entweder für den Verkauf oder zur Berieselung der Gay-Lussac-Thürme, findet jetzt nicht mehr in dem Umfang statt wie früher, weil die meisten Schwefelsäurefabriken mit Glover-Thürmen arbeiten. Trotzdem vernimmt man immer noch häufig genug Klagen über die geringe Haltbarkeit dieser Pfannen, welche bisweilen nur wenige Tage in Betrieb sind und in einzelnen Fällen schon nach einigen Stunden fast momentan zersetzt wurden. Bei normalem Betriebe steigt die Temperatur in der direct über dem Feuer befindlichen Pfanne, welche hier zunächst in Frage kommt, ungefähr bis auf 200°. Die Beanspruchung des Pfannenmaterials ist demnach eine ausserordentlich hohe, da das Blei bis nahe an seinen Schmelzpunkt und fast bis zu der Temperatur erhitzt wird, bei welcher eine plötzliche Zersetzung durch concentrirte Schwefelsäure eintritt. Steigt daher in Folge irgend welcher zufälliger Ursachen, etwa durch zu starke Befeuerung oder Nachlassen des Säurezuflusses, die Temperatur in der ersten Pfanne über das zulässige Maass, so wird leicht durch die gleichzeitig sich höher concentrirende Säure eine Zersetzung des Pfannenbleies eingeleitet, welche durch die hierbei entstehende Reactionswärme so beschleunigt werden kann, dass eine sehr rasche Zerstörung desselben die Folge ist. Dies geschieht um so leichter, da ja bekanntlich bei höheren Temperaturgraden die Festigkeit der Metalle und ihre Widerstandsfähigkeit gegen Säuren rasch abnimmt. — Bezüglich der Beschaffenheit des zu den Concentrationspfannen verwendeten Bleies begegnet man den verschiedensten Ansichten. Vielfach wird behauptet, dass reines, von Nebenbestandtheilen möglichst

freies Blei das geeignetste sei. Namentlich wäre ein Antimongehalt schädlich und ebenso ein Wismuthgehalt. Ferner soll dichteres Blei und solches mit glatter Oberfläche widerstandsfähiger sein und ein geringer Kupfergehalt Schutz gegen Zersetzung gewähren, namentlich dann, wenn gleichzeitig Wismuth vorhanden ist. Endlich ziehen auch hier Viele das pattinsonirte Blei dem Zinkentsilberungsblei vor. Auf den Muldener Schwefelsäurefabriken hat man allerdings beobachtet, dass die aus Zinkentsilberungsblei hergestellten Concentrationspfannen in der Regel nicht ganz so lange halten, als diejenigen, zu denen man pattinsonirtes Blei verwendete. Möglicherweise steht dies mit dem Umstande im Zusammenhang, dass das pattinsonirte Blei vermöge seines hohen Kupfergehaltes einen etwas höheren Schmelzpunkt hat, als das Zinkentsilberungsblei, und sich in Folge dessen auch widerstandsfähiger gegen die Einwirkung der heissen Schwefelsäure erweist, indem gleichzeitig der Temperaturgrad, bei welchem eine momentane Zersetzung eintritt, höher gerückt wird. Bei der starken Inanspruchnahme, welcher die Concentrationspfannen ausgesetzt sind, kann hier ein Unterschied von wenigen Graden schon eine wesentliche Rolle spielen. — Dass die mehr oder minder rasche Zerstörung der Pfannenbleche in der Hauptsache von der Temperatur abhängig ist, welcher dieselben ausgesetzt sind, beweist der Umstand, dass der Boden der Pfanne, also der heisseste Theil, oft schon stark abgenutzt ist, während die Seitenwände noch ihre volle Stärke besitzen, und dass Bleiblechstreifen, welche man in die heisse Säure der ersten Pfanne einhängte, auch nach Monaten kaum eine Spur der Einwirkung der Schwefelsäure erkennen liessen. Ferner werden die Pfannen sehr geschont, wenn man sie durch Eisen- oder Scharmotteplatten vor einer direkten Einwirkung der Flamme schützt, so dass auch bei momentan starker Befeuerung keine Ueberhitzung des Pfannenbodens eintreten kann.

Man hat häufig beobachtet, wie entweder ganz aus Blei hergestellte oder mit einem schützenden Ueberzug aus diesem Metall versehene Apparate nach verhältnissmässig kurzer Zeit gänzlich unbrauchbar wurden oder wenigstens an einzelnen Theilen starke Beschädigungen aufwiesen, ohne dass man im Stande wäre, die directen Ursachen dieser Erscheinungen anzugeben. So ist es vorgekommen, dass bei ausgebleiten Holzkästen, welche lediglich als Behälter zur Aufnahme von 60° Bé. starker Schwefelsäure dienten, der Bleiüberzug an einzelnen nur wenige Quadratcentimeter grossen Stellen gänzlich zerstört wurde, während dicht daneben das Bleiblech noch in seiner vollen, ursprünglichen Stärke vorhanden war. Da eine mechanische Einwirkung vollständig ausgeschlossen erschien und auch nach dem Ansehen der beschädigten Stellen kaum angenommen werden konnte, so war dieser Vorgang um so schwerer zu erklären, als bei der vollkommen gleichmässigen Beschaffenheit des verwendeten Bleibleches kein Grund dafür anzugeben war, warum es gegen die Einwirkung von nur 40° warmer 60grädiger Schwefelsäure eine so verschiedene Widerstandsfähigkeit zeigte. Auch die Abnutzung der Bleibleche der Schwefelsäurekammern erfolgt nicht immer in normaler Weise. — In der

Regel nimmt man an, dass die Bleibleche um so rascher der Zerstörung unterliegen, je weiter sie von dem Eintrittspunkt der Röstgase in die erste Kammer entfernt sind. Dies ist zwar in Hinblick auf das Vorherrschen von nitrosen Verbindungen in dem hinteren Theil des Kammerraumes im Allgemeinen der Fall, indessen hat man auch beobachtet, dass nach Ablauf einer gewissen Betriebszeit die zweite Kammer eines Systems weit stärker angegriffen erschien, als die dritte. Die verschiedenen und zum Theil sich widersprechenden Wahrnehmungen, welche man bezüglich der Haltbarkeit des Bleies im Laufe der Zeit gemacht hat, mögen übrigens dazu beigetragen haben, dass die Ansichten über die Qualität der für gewisse Zwecke geeignetsten Bleisorten häufig weit auseinander gehen. Es mag indessen auch vorkommen, dass an die Widerstandsfähigkeit des in Rede stehenden Materials, sowohl in chemischer als auch mechanischer Hinsicht, in einzelnen Fällen zu grosse Anforderungen gestellt werden, wodurch dann eine vorzeitige Zerstörung desselben herbeigeführt wird. Man berücksichtigt eben nicht, dass der hohen Widerstandsfähigkeit des Bleies namentlich gegen Schwefelsäure, welche es zu den verschiedensten technischen Zwecken als ganz besonders geeignet erscheinen lässt, infolge seiner Weichheit und leichten Schmelzbarkeit gewisse Grenzen gezogen sind.

Geschichte der Entwickelung der Schwefelsäurefabrik in Unter-Heiligenstadt. W. Möller (Mitth. techn. Gew. 1895, 140) beschreibt die Einrichtung von 1801 bis heute. — Die Schwefelsäurefabrik zu Neu-Moldawa in Ungarn wird kurz beschrieben (Bergh. Zg. 1895, 277).

Schwefelsäureindustrie Italiens bespricht E. Candiani (Chem. Ind. 1895, 151). Dieselbe bietet nichts Neues. Viele der italienischen Schwefelsäurefabriken stehen in Verbindung mit Düngerfabriken und arbeiten nur für eigenen Bedarf. In der nachfolgenden Liste, in welcher sämmtliche italienische Schwefelsäurefabriken mit dem ihnen zur Verfügung stehenden Bleikammerraum (in cbm) aufgeführt sind, sind die nur für eigenen Bedarf arbeitenden Fabriken durch Beifügung des Buchstabens D kenntlich gemacht:

Candiani Giuseppe-Milano	10000	
" " -Barletta	4000	
Antonio Biffi e C.-Milano	10700	
Ing. L. Vogel e C.-Milano	9000	D
A. Eredi Curletti-Milano e Treoiglio	10000	D
" " -Loreo	4000	D
Carlo Erba-Milano	3000	
Società di Romano-Romano	2500	D
Polenghi e Cirio-Seengnago	2000	D
Vertua A.-Quinzano	2000	D
Alvergno e Gramignola-Cremona	2000	D
Banco di Genova-Vercelli	2000	D
Sclopis e Co.-Torino	9000	
Dinamite Nobel-Avigliana	10000	
Società Colle e Concimi-Torino	2000	D
Stearineria Italiana-Genova	2000	D

Marchi e Co.-Pesira	3000 D
Ducco e Alettis-Rifredi	5300
Società per l'Allume Romano-Civitavecchia . .	2000
Walter e Co.-Napoli	1500
Naseio Aveline-Messina	2000
Magni e Co.-Vincenza	5000
Conte Carnerini-Palazzolo	3000
Lanza-Torino	1200 D
Bertelli, M. E. Co.-Milano	1200 D

Gehaltsbestimmung der rauchenden Schwefelsäure. Nach G. Lunge (Z. angew. 1895, 221) ist zu berücksichtigen, dass wegen des Gehaltes an Schwefligsäure nur Methylorange als Indicator zulässig ist. Man wird aber dann bedenken müssen, dass 1 cc Normalnatron (0,040 g NaOH), das $^1/_2$ Mol. SO_3 (0,040 g SO_3) anzeigt, ein ganzes Mol. SO_2 (0,064 g SO_2) neutralisirt. Man darf also für jedes verbrauchte cc der $^1/_{10}$ Jodlösung nicht, dem Aequivalentverhältnisse nach, je 0,1 cc Normalnatron, sondern nur 0,05 cc Normalnatron oder 0,1 cc $^1/_2$ Normalnatron u. s. w. von dem Gesammt-Titer in Abzug bringen. Wird dies vernachlässigt, so begeht man bei rauchender Schwefelsäure einen sehr grossen Fehler. Da nämlich bei der Analyse alles, was nicht als SO_3 oder SO_2 vorhanden ist, als Wasser gerechnet wird, so wird man bei der unrichtigen Verrechnung der SO_2 nicht nur zu wenig SO_3, sondern auch gerade ebenso viel zu viel Wasser finden, wird dieses natürlich mit der entsprechenden Menge SO_3 (= 4,444mal der Menge des Wassers) verbunden denken müssen, und dann viel zu wenig freies SO_3 zu haben glauben.

Einwirkung von Hitze auf Schwefelkohlenstoff. H. Arctowski (Z. anorg. 8, 315) findet, dass keine sehr hohe Temperatur nothwendig ist, um einen Theil des Schwefelkohlenstoffes zu polymerisiren.

Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel und deren Einfluss auf den Organismus untersuchte K. B. Lehmann (Arch. Hygiene 20, 26). Die Versuche an Menschen ergaben bei 0,5 bis 0,7 mg Schwefelkohlenstoff im Liter Luft keine nennenswerthen Erscheinungen. 1 bis 1,2 mg im Liter Luft wird einige Stunden lang nur mit etwas vorübergehendem Kopfweh und Benommenheit gut ertragen, bei 8stündiger Einwirkung schon unangenehme, 24 Stunden dauernde Nachwirkungen. 1,5 bis 1,6 mg können schon nach $^1/_2$ Stunde Kopfweh, später vasomotorische Störungen, Reizerscheinungen u. dgl. verursachen. 4stündiger Aufenthalt genügt zu länger dauernden unangenehmen Nachsymptomen. 2,5 mg im Liter erzeugen heftiges Kopfweh, welches bei Aufenthalt von $1^1/_2$ bis 3 Stunden viele Stunden lang anhält. 3,5 mg im Liter erzeugen rascher und etwas schwerere Symptome, schon 30 Min. können zu einem Schwindelanfall ausreichen. $1^1/_2$ bis 2 Stunden genügen zu beginnenden Sensibilitätsstörungen. 6,4 bis 7 bis 10 mg im Liter machen ähnliche Symptome, nur genügt $^1/_2$ bis 1 Stunde, um ernstere Symptome auszulösen, auch die Nachwirkung ist schwerer und länger dauernd. — Die

beobachteten Symptome stimmen mit denen überein, welche Delpech bei den Kautschukarbeitern im ersten Stadium der chronischen Affection beschrieben hat. Es scheint, als ob bei länger wiederholter Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs allmählich die während der Versuche beobachteten nervösen Störungen immer constanter und heftiger auch in der Zeit zwischen den einzelnen Einwirkungen auftreten. Es ist aber zu bemerken, dass durch die besprochenen Experimente irgend welche bleibende Nachtheile nicht entstanden.

Ammoniak.

Ammoniakwasser. Nach W. T. Tew (J. Gaslight 66, 875) störte die Bildung von Calciumcarbonat aus Ammoniakwasser und dem aus den Reinigern zufliessenden Schwefelcalcium.

Zur Herstellung von Salmiakgeist aus Gaswasser ist nach H. F. Müller (J. Gasbel. 1895, 677) erforderlich, den Theer völlig abzuscheiden und reines destillirtes Wasser in der Vorlage zu verwenden. Das Gaswasser wird mit 6 Proc. gebranntem Kalk versetzt, bei mässigem Feuer gekocht und das in dem Kessel enthaltene Rührwerk alle 10 Minuten einigemal herumgedreht, damit der Kalk nicht festbrennt. Sobald die Flüssigkeit ins Kochen geräth, tritt starkes Schäumen und Spritzen derselben unter gleichzeitiger Entwickelung von Oeldämpfen ein. Der Eintritt der letzteren in die Reinigungsgefässe muss verhindert werden. Es wurden zu diesem Zwecke in die Rohrleitung zwei Hähne eingebaut, von denen der eine so lange geschlossen bleibt, bis die erwähnten Oeldämpfe durch den schon bei Beginn der Kochung geöffneten Hahn in einen untergestellten, mit kaltem Wasser gefüllten Eimer entwichen sind. Sobald sich reiner Salmiakgeruch einstellt, wird der Hahn zu den Waschapparaten geöffnet. Die Ammoniakdämpfe ziehen nun, nachdem sie in dem über dem Kochkessel befindlichen Kühler die erste Abkühlung erhalten haben, in die Kalkwäscher. In diese wird Kalkmilch eingefüllt. Man gibt in den ersten Wäscher 30 *l* und in die zwei anderen Wäscher je 20 *l* starke Kalkmilch. Die Kalkmenge muss reichlich genug sein, um allen Schwefelwasserstoff in den Wäschern zurückzuhalten, damit die beiden Kohlenfilter lediglich das Empyreuma zurückhalten. Die Niederschlags-Producte des dritten Wäschers müssen daher öfters auf Schwefel mittels Bleipapier untersucht werden. Zeigt sich bei diesem Wäscher noch Schwefel, so muss der Kalkzusatz aller drei Wäscher verstärkt werden. Hilft auch dieses nicht, so müssen dieselben einen Eisenzusatz erhalten, der am einfachsten aus einer Reinigungsmasse (Raseneisenstein) hergestellt wird. Sollte auch dies nicht den erwünschten Erfolg haben, so muss der Kalkzusatz im Kochkessel verstärkt werden. Aus dem dritten Wäscher gelangen die Ammoniakdämpfe in die Kühlschlange. In dieser sollen alle Wasserdämpfe niedergeschlagen werden, so dass nur trockenes Ammoniakgas in die dann folgenden Filter eintritt.

Die Kühlschlange wird mit kaltem Wasser gekühlt. Auf die Temperatur des Kühlwassers der Schlange ist ganz besondere Aufmerksamkeit zu richten. Kühlt man zu stark, so werden die Ammoniakdämpfe von den niedergeschlagenen Wasserdämpfen absorbirt und fliessen als Salmiakgeist in den dritten Wäscher; lässt man dagegen das Kühlwasser zu heiss werden, so strömen Wasserdämpfe durch die Schlange in die Filter, werden schliesslich in dem Absorptionsgefäss niedergeschlagen und ausserdem findet eine nachtheilige Einwirkung auf die Reinheit des Fabrikates dadurch statt, dass Stoffe, die in den Filtern zurückgehalten werden sollen, durch dieselben hindurchgehen. — Im Anfang der Kochung ist nach den Erfahrungen in Apolda eine Wärme von 30°, die nach und nach auf 40° erhöht wird, als angemessen zu bezeichnen. — Aus der Schlange treten die Ammoniakdämpfe in die beiden Filter. Diese, unten hohl, haben in einiger Entfernung über dem Boden einen durchlochten Boden, auf welchem gut ausgeglühte Holzkohlen in Stücken von Wallnussgrösse gepackt werden. In diesen Filtern wird die letzte Feuchtigkeit und das Empyreuma zurückgehalten. Zur Erzielung einer reinen Waare empfiehlt es sich, beide Filter mit Holzkohlen zu beschicken und die Füllung des ersten Filters längstens nach der zehnten Kochung zu erneuern. Das zweite Filter hält zwanzig Kochungen aus. Die gesättigte Kohle wird in einer Retorte ausgeglüht und kann dann wieder benutzt werden. In einigen Anstalten füllt man das erste Filter mit ausgeglühtem und mit Kalkmilch abgelöschtem Koks, hier und da auch mit Kieselsteinen u. dgl. Aus den Filtern gelangen die Ammoniakdämpfe in den bis zur Hälfte mit destillirtem Wasser gefüllten Absorptionsapparat und werden hier zu Salmiakgeist niedergeschlagen. Das Kühlgefäss dieses Apparates muss mit möglichst kaltem Wasser fortwährend gespeist werden. In Apolda ist die Einrichtung getroffen, dass das aus diesem Gefässe ablaufende Wasser in das Kühlschlangengefäss läuft. Je kälter das Kühlwasser des Absorptionsgefässes gehalten wird, desto vollständiger findet die Niederschlagung der Ammoniakdämpfe statt. Bei dem Betriebe ist darauf zu achten, dass, wenn der Kochkessel mit directer Feuerung versehen ist, wie es in Apolda der Fall ist, das Feuer möglichst gleichmässig und nicht zu stark gehalten wird. Abgesehen davon, dass bei zu starkem Feuer das Gaswasser aus dem Kochkessel durch das Sicherheitsrohr hinausgetrieben werden kann, können auch Stoffe mit übergehen, welche auf die Qualität des Salmiakgeistes schädlich einwirken. — An die drei Kalkwäscher und an den Condenstopf der beiden Filter wurde eine durch Absperrhähne von jedem Gefässe abzuschliessende gemeinschaftliche Rohrleitung angebracht, mittels welcher die Condensproducte aus jedem Gefässe durch eine Druckpumpe nach dem Kochkessel gedrückt werden können. Die Kalkwäscher sind am besten mit Wasserstandsgläsern zu versehen, um jeder Zeit die Höhe des Flüssigkeitsstandes in denselben beobachten zu können. Namentlich der dritte Wäscher ist einer ständigen Beobachtung zu unterwerfen, da es bei zu starker Kühlung leicht vorkommen kann, dass sich derselbe überfüllt. Die Dämpfe können dann

nicht mehr hindurch, in der Schlange entsteht ein Vacuum und in Folge dessen heftige Schläge. Es kann hierbei auch vorkommen, dass der Salmiakgeist durch das Vacuum der Schlange aus dem Absorptionsgefäss abgesaugt wird; um dies thunlichst zu verhindern, kann man ein sich nach innen öffnendes Ventil über der Schlange anbringen. — Ferner empfiehlt es sich, an dem Apparat noch einen Condenstopf für die Niederschläge in den beiden Filtern anzubringen, aus welchem dieselben in den Kochkessel gepumpt werden. Es werden hierdurch die Filter entlastet und brauchen dieselben nur das Empyreuma zurückzuhalten. — Es wurden in Apolda aus 13 hl 2proc. Gaswasser durchschnittlich 73 k reiner Salmiakgeist von 0,917 spec. G. oder 24,07 Bé. bei 12,5^0 erhalten. Im Absorptionsgefäss findet durch das Niederschlagen der Ammoniakdämpfe eine Zunahme der Flüssigkeit statt. 1 k Salmiakgeist von 0,910 spec. G. enthält an verflüssigtem Ammoniak 244,9 g. Man füllt das Absorptionsgefäss mit 60 k Wasser, diese nehmen 19,46 k Ammoniak auf, es würden sich mithin theoretisch 60 + 19,46 = 79,46 k fertige Waare ergeben. Es werden, wie schon bemerkt, durchschnittlich 73 k abgezogen. Ergibt sich ein Mehr als 79,46 k, so haben sich Wasserdämpfe mit niedergeschlagen, die Kühlung der Schlange ist mithin nicht genügend gewesen. Der gewonnene Salmiakgeist soll blank und ohne Färbung sein. Für technische Zwecke genügt es, wenn derselbe theeröl- und schwefelfrei ist. Droguisten verlangen denselben auch empyreumafrei. Zur Untersuchung auf Schwefel- und Theeröle empfiehlt die Berlin-Anhaltische Maschinen-Bau-Actien-Gesellschaft Salpetersäure. Als viel empfindlicheres Reagens auf Schwefel ist aber Bleiwasser oder Natrium nitroprussicum-Lösung zu empfehlen. Ersteres erzeugt bei Anwesenheit von Schwefel eine schwarze, letzteres eine violette Färbung. — An Salmiakgeist für medicinische Zwecke werden viel weiter gehende Ansprüche gestellt. Für solche muss er frei sein von Kohlensäure, Metallen, Kalksalzen, Schwefelsäure, Chlor, Anilin, Phenol, Toluidin, Pyridin-Basen. Der fertige Salmiakgeist wird in gut gereinigte Glasballons gefüllt. Dieselben werden mit Pergamentpapier und einem mit Paraffin getränkten Kork verschlossen und mit Asphalt verkittet. Ueber den Asphalt wird wiederum angefeuchtetes Pergamentpapier gebunden. Nach jeder Kochung wird der Kochkessel entleert. Das Abwasser muss geklärt werden, bevor es in die Wasserläufe eingeführt werden kann. In Apolda dient zu diesem Zwecke ein Klärbassin, welches, in 2 Kammern getrennt, in jeder derselben einen Einfall-Schlot besitzt, welcher unten Oeffnungen hat. Das Abwasser fällt in den ersten Schlot und steigt in der ersten Kammer in die Höhe, fällt dann in den zweiten Schlot und steigt in der ersten Kammer in die Höhe. In dieser bleibt es stehen, bis die Flüssigkeit klar ist. Dann wird dieselbe in schwachem Strahl in die Kanalisation abgelassen und der gefällte Kalk ausgetragen. Man kann denselben ganz gut zum Vermauern gebrauchen, wenn derselbe mit etwas frischem Kalk und dem nöthigen Sand versetzt wird. Die dunkelgrüne Farbe verliert sich durch die Einwirkung der Luft nach kurzer Zeit. — Es wurde

im Betriebsjahre 1893/94 verkauft bez. am Schluss des Betriebsjahres Vorrath für

		2262,61 Mk.
Hiervon gehen ab:		
für 108 Tage Arbeitslohn à 3 Mk.	324,— Mk.	
„ 432 Centner Koks à 0,65 Mk.	280,80 „	
„ Ballons, Kalk, Holzkohle, Asphalt, Korke, Pergamentpapier, Signaturen, Chemikalien, Reparaturen u. s. w.	374,02 „	978,82 „
		1283,79 Mk.
die Anlagekosten für die Apparate	3000,— Mk.	
„ „ „ das Gebäude	1500,— „	
und von ersterem Betrage 10 Proc. und von letzterem 2 Proc. Amortisation, das ergibt		330,— „
	so dass netto	953,79 Mk.

verbleiben.

Ammoniumsulfatfabrikation. W. Stevenson (Gasw. 1895, 705) empfiehlt den bei Herstellung von Ammonsulfat entweichenden Schwefelwasserstoff in die Kiesbrenner einer Schwefelsäurefabrik zu leiten. — C. St. Ellery (das. S. *783) gibt dem Boden des Sättigungskastens eine trichterförmige Gestalt und entfernt das auskrystallisirte Ammoniumsulfat durch eine Klappe im Boden.

Die Erzeugung von Ammoniak aus atmosphärischem Stickstoff will F. Hlavati (Oesterr. Pat. vom 24. Aug. 1895) dadurch erreichen, 1. dass man einen Theil des zuströmenden Wasserstoffs mit dem gleichzeitig einströmenden Sauerstoff der atmosphärischen Luft im verschlossenen Raume zu Wasserdampf verbrennt und das so entstandene Gasgemisch, bestehend aus Wasserdampf, Stickstoff und Wasserstoff, Kohlenoxyd durch glühende Kohle oder Koks und darauf durch Schichten von Titan, Rutil oder Titaneisen, oder titanhaltige Schichten überhaupt und Platinschwamm oder Platinmoor oder überhaupt über indifferente poröse Körper, auf welchen in feinst vertheiltem Zustande niedergeschlagenes Platin und Titan sich befinden, leitet; 2. dass man die Verbrennungsgase gemischt mit Wassergas oder Wasserstoff, mit oder ohne Wasserdampf, zuerst durch glühende Kohlen oder Koks leitet, und darauf erst durch ein Gemisch, bestehend aus erhitztem Titan oder überhaupt durch titanhaltige Körper und Platinschwamm, Platinmoor, verplatinirte, indifferente Körper, oder durch fein poröse, indifferente und mit einem Niederschlag von Platin und Titan versehene Körper leitet; 3. dass man die Verbrennungsgase gemischt mit dem Wassergas oder Wasserstoff mit oder ohne Wasserdampf der Einwirkung des Inductionsstromes mit raschem Polwechsel oder Influenzmaschinen aussetzt und darauf durch indifferente poröse Körper, auf welchen Titan und Platinschwamm, Platinmoor oder Platin als feiner Niederschlag sich befindet, leitet; 4. dass man Körper organischen Ursprungs verbrennt oder aus den organischen Körpern Leuchtgas oder Gase der Sumpfgasreihe oder der Aethylreihe erzeugt, dieselben mit der atmosphärischen Luft verbrennt, und diese so entstandenen Verbrennungsgase durch den Induc-

tionsstrom mit raschem Polwechsel oder durch ein Gemisch, bestehend aus Titan oder Titaneisen oder titanhaltigen Körpern und Platinschwamm, Platinmoor oder verplatinirten indifferenten porösen Körpern, oder durch ein Gemisch, bestehend aus verplatinirten und vertitanirten indifferenten porösen Körpern leitet; 5. dass man einen Theil des aus einem Reservoir entströmenden Wasserstoffes mit dem Sauerstoff der miteinströmenden atmosphärischen Luft im geschlossenen Raume zu Wasserdampf verbrennt und das so entstandene Gasgemisch mit oder ohne Zuleitung von Wasserdampf durch glühende Kohlen oder Koks und darauf durch eine Schicht, bestehend aus feinstvertheiltem Titan und Platin oder Titanit und Platinmoor, niedergeschlagen auf indifferente poröse Körper, leitet und den so erzeugten Ammoniak mit der betreffenden Säure, deren Ammoniaksalz erzeugt werden soll, in Verbindung bringt; 6. dass man die Verbrennungsgase mit Wassergas oder Wasserstoff und Wasserdampf bezw. ohne Wasserdampf durch glühende Kohle oder Koks und darauf durch ein Gemisch, bestehend aus Titan oder Platin, niedergeschlagen auf indifferente poröse Körper, oder durch ein Gemisch aus Titan, Titanit oder titanhaltigen Körpern und Platinschwamm, oder verplatinirten porösen Körpern leitet, und den so gewonnenen Ammoniak mit der betreffenden Säure, aus der Ammoniaksalz erzeugt werden soll, versetzt; 7. dass man das Leuchtgas oder Verbrennungsproducte organischen Ursprungs mit der atmosphärischen Luft verbrennt, und diese so erzeugten Verbrennungsproducte entweder durch den Inductionsstrom mit raschem Polwechsel oder durch eine Schicht, bestehend aus Titan oder Titaneisen und Platinschwamm oder verplatinirten indifferenten porösen Körpern oder durch ein Gemisch, bestehend aus verplatinirten und vertitanirten und indifferenten porösen Körpern, leitet, oder endlich, dass man diese Verbrennungsproducte durch den Inductionsstrom mit raschem Polwechsel und darauf durch das Gemisch aus Titan, Titanit, Titaneisen etc. und Platinschwamm oder verplatinirte indifferente poröse Körper oder endlich durch das Gemisch aus verplatinirten und vertitanirten indifferenten porösen Körpern leitet, und den so gewonnenen Ammoniak mit einer Säure versetzt, deren Ammoniaksalz erzeugt werden soll.

Düngewerth von Ammoniumsulfat. Versuche, über welche H. Grahl (J. Gasbel. 1895, 805) berichtet, ergaben ein Verhältniss der Stickstoffwirkungen von Chilisalpeter und Ammoniak von 100 zu 93 im Körnerertrag und von 100 zu 95 im Strohertrag. Durch den Kalk wurde die Wirkung des Chilisalpeters um 8 Proc., die des Ammoniaks um 4,5 Proc. gesteigert.

Ammoniaksalze. W. Smith (J. Chemical 1895, 629) widerlegt die Behauptung von W. R. E. Hodgkinson und N. E. Bellairs, dass neutrales Ammoniumsulfat Metalle löst; dieses zersetzt sich vielmehr schon vor dem Schmelzen in Ammoniak und saures Ammoniumsulfat.

Reindarstellung von kohlensaurem Ammoniak nach C. Raspe (D. R. P. Nr. 83 556). Nach Pat. 70 977 kann man reines

kohlensaures Ammoniak auf directem Wege aus wässerigen Destillationsproducten von fossilem Bitumen oder Brennstoff bezw. von Knochen in der Weise gewinnen, dass man zunächst etwa vorhandenen Schwefel durch Behandeln der betreffenden wässerigen Flüssigkeit (beispielsweise Gaswasser) mit Zinkcarbonat entfernt, hierauf einen Theil der empyreumatischen Stoffe durch Schütteln mit Oel und den Rest des Empyreumas aus dem abdestillirenden kohlensauren Ammoniak mittels erwärmter Holzkohle beseitigt. Bei der praktischen Ausführung des Verfahrens und bei Versuchen mit demselben zeigte es sich, dass man den Schwefel aus solchem unreinen ammoniumcarbonathaltigen Wasser durch poröse Metalloxyde bezw. Hydroxyde oder Carbonate entfernen kann, indem man die Dämpfe solcher Flüssigkeiten mit solchen porösen und erwärmten Metalloxyden u. s. w. (z. B. Eisenoxyd) zusammenbringt. Hierbei zeigte es sich auch, dass bei dieser Beseitigung des Schwefels auch der Antheil des Empyreumas der Ammoniumcarbonatdämpfe, welcher an das Oel geht, theilweise oder völlig an das poröse Metalloxydmaterial abgegeben wird. Man kann so der Reinigung mit Oel ganz entbehren oder es hat diese nur noch in geringem Maasse stattzufinden. Immerhin leistet das Oel gute Dienste zur Entfernung eines grossen Theiles der empyreumatischen Verunreinigungen und ist bei gewissen Rohstoffen (Gaswasser u. dgl.) nicht zu entbehren. Die durch das erwärmte poröse Metalloxydmaterial entschwefelten und von einem Empyreumaantheil befreiten Ammoniumcarbonatdämpfe können dann behufs Entfernung des übrigen Empyreumas, wie bei dem Verfahren des Pat. 70977 durch passend erhitzte Holzkohle geleitet werden, um dann unter Dephlegmation zur Condensation gebracht zu werden. Das bei der Reinigung entfallende, nunmehr schwefelhaltige Entschwefelungsmaterial kann durch Erhitzen an der Luft regenerirt werden, wobei der Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt, welche weitere Verwendung oder Verarbeitung, so etwa zur Schwefelsäurefabrikation, finden kann. Die bei der Erhitzung wiedergewonnene Metalloxydmasse kann in dem Verfahren zur Entschwefelung der Ammoniakcarbonatdämpfe wieder Verwendung finden.

Kalisalze.

Ausdehnung der Kalisalzlagerstätten der Provinz Hannover bespricht Kloos (Z. Geol. 1895, 115).

Zur Reinigung übelriechender Schlempeofengase bringt H. Reichardt (D. R. P. Nr. 81401) die unsaturirten, nicht mit Kohlensäure behandelten, alkalischen Schlempen in Berührung mit den Gasen der Schlempeöfen, wobei diese übelriechenden theerhaltigen Gase durch die alkalische Flüssigkeit gereinigt werden. Gleichzeitig dient der nicht unbedeutende Gehalt der Schlempeofengase an Kohlensäure dazu, nunmehr die Schlempe zu saturiren, d. h. die in Lösung befindlichen alkalischen Erden als Carbonate zu fällen und auszuscheiden. Diese

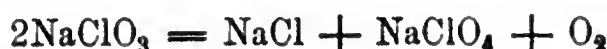
Ofengase, welche ziemlich heiss (250 bis 400°) aus den Schlempeöfen austreten, erwärmen noch bei der Mischung die Schlempe, welche nach dem Ausscheiden der obengenannten Carbonate und nach dem Eindampfen (beides in üblicher bekannter Weise) zur Verbrennung und Veraschung in die Schlempeöfen geleitet wird. Beim Durchleiten der Ofengase durch die alkalischen Schlempen entweichen die in ihnen enthaltenen flüchtigen, stickstoffhaltigen Basen (Amine und Ammoniak) so gereinigt, dass sie in bekannter Weise gewonnen werden können.

Kalilauge von 50°, welche in grossen eisernen Trommeln in den Handel kommt, soll ungleichmässig sein (Seifenf. 1895, 785; vgl. Z. angew. 1895, 639).

Elektrolytische Herstellung von Chlor und Kali bespricht kurz thermochemisch F. Hurter (J. Chemical 1895, 429). — Vgl. ferner S. 338 u. 343.

Bestimmung von Kalium in Düngemitteln. W. E. Garrigues (J. Amer. 17, 47) empfiehlt 1. Glühen der Probe mit Schwefelsäure. 2. Fällung der Schwefelsäure mit Baryumchlorid. 3. Fällung des Ueberschusses an Baryum und anderer Erdalkalimetalle durch Soda. 4. Eindampfen des erhaltenen Filtrates mit Platinchlorid. (Vgl. Z. angew. 1895, 172.)

Zur Bestimmung von Kalium empfiehlt A. Kreider (Z. anorg. 9, 342) das Verfahren von Caspari (J. 1893, 390), stellt aber die Ueberchlorsäure in folgender einfacherer Weise her: Eine passende Menge Natriumchlorat, 100 bis 300 g, wird in einer Glasretorte oder in einem Rundkolben geschmolzen und allmählich soweit erhitzt, dass sich langsam Sauerstoff entwickelt. Diese Temperatur wird beibehalten, bis die geschmolzene Masse vollständig fest wird, wodurch die vollkommene Umwandlung des Chlorats in Chlorid und Perchlorat angezeigt wird. Diese Reaction dauert etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden. Man kann auch, um das Ende der Zersetzung zu bestimmen, die Retorte mit einem Gasometer verbinden und die Erhitzung so lange fortsetzen, bis der nach der Gleichung



$$2NaClO_3 = NaCl + NaClO_4 + O_2$$

berechnete Sauerstoff in Freiheit gesetzt ist. Das so erhaltene Product wird aus der Retorte in eine geräumige Abdampfschale gespült und mit einer hinreichenden Menge Chlorwasserstoffsäure behandelt, um das Natriumchlorat, dessen Menge bei vorsichtigem Erhitzen nur gering ist, vollständig zu reduciren. Die ganze Masse wird auf dem Wasserbade oder schneller mit einiger Vorsicht auf offener Flamme, zuletzt unter starkem Rühren zur Trockne gebracht. Unterlässt man das Rühren, so wird das Perchlorat unter Zurückhalten eines Theils des Wassers ganz fest und kann dann nicht aus der Schale entfernt werden, ohne nochmals aufgelöst und wieder eingeengt zu sein. Der Rückstand wird im Porzellanmörser zerrieben, dann in einem Ueberschuss von möglichst concentrirter Salzsäure behandelt, am besten in einem hohen Becherglase, da aus diesem wegen der geringen Oberfläche die Säure nicht so leicht

entweicht und die klare Lösung sich leicht von dem ungelösten Natriumchlorid abgiessen lässt. Ist das Salz durch kräftiges Umrühren, während einer Minute etwa, in ein feines Pulver verwandelt, so macht die Chlorwasserstoffsäure die Ueberchlorsäure frei, und das gebildete Natriumchlorid setzt sich innerhalb einiger Minuten ab. Die über dem Niederschlag stehende klare Lösung enthält die Ueberchlorsäure nebst dem Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure. Die klare Lösung wird auf einem Goochfilter abgesaugt, der Rückstand mit starker Chlorwasserstoffsäure behandelt, schliesslich auf das Filter gebracht und mit wenig Chlorwasserstoffsäure nachgewaschen. Dieser Rückstand enthält nur unbeträchtliche Mengen von Perchlorat, wie man durch Erhitzen, um die freie Säure zu vertreiben, Pulvern und Uebergiessen mit 97proc. Alkohol, der das Natriumperchlorat auflöst, das Natriumchlorid jedoch nur sehr wenig angreift, nachweisen kann. Das Filtrat, welches die Ueberchlorsäure mit dem Ueberschuss an Chlorwasserstoffsäure und der geringen Menge Natriumchlorid enthält, wird auf dem Wasserbade eingedampft, bis sämmtliche Chlorwasserstoffsäure vertrieben ist und die schweren weissen Dämpfe der Ueberchlorsäure auftreten. Damit ist die Ueberchlorsäure für die Kalibestimmung fertig.

Chlornatrium und Salinenwesen.

Salz in der Provinz Hannover nach Verhandlungen auf dem deutschen Bergmannstage in Hannover. Das Salzwerk „Hercynia“ wird voraussichtlich bald in Salzwerken bei Salzdetfurth und Beienrode (im Hasenwinkel) Wettbewerber innerhalb der Provinz erhalten. In der weiteren Umgebung des Harzes sind im letzten Jahrzehnte so zahlreiche und bedeutende Salzlager nachgewiesen worden, dass man diese Gegend als die salzreichste von allen Culturländern bezeichnen darf; auch der auf die Provinz Hannover fallende Ausschnitt dieses ringförmigen Gebietes, in dem bis zur Mitte unseres Jahrhunderts nur die mit dem Monopol der Salz-Gewinnung, -Verfrachtung und des Salzverkaufes für ausgedehnte Territorien ausgestattete Lüneburger Saline als kostbares Kleinod geschätzt wurde, lässt eine ungeahnte und überraschende Ausstattung mit Salzen erkennen; so wurden z. B. allein in der Woche des Bergmannstages zwei Bohrungen bei Hannover (Ronnenberg und Empelde) steinsalzfündig. Es ist aber der Bewegtrieb zu den jüngeren Schürfungen der Wunsch, nicht nur Steinsalz, sondern auch und insbesondere Kalisalz zu finden; in den beiden vorhergehenden Jahrzehnten war dagegen das Motiv der zufälligen Salzentdeckungen theils Erdöl- (bei Steinförde und Hänigsen), theils Steinkohlen-Bohrung (Stade; Oelsburg bei Peine). Für jene Schürfarbeiten dienten die Vorkommen der Stassfurt-Westeregelner Mulde als Vor- und Leitbilder, und hat man deren Sattel- und Muldenbildungen im nordwestlichen Streichen durch braunschweigisches Landesgebiet hindurch (wo Thiederhall, Hedwigsburg am Oesel, Wilhelmshall am Huy entstanden) bis ins hanno-

versche Land hinein verfolgt. Hier war der Fund bei Vienenburg, den die Hercynia abbaut, der erste; es liegt da nur der östliche, sehr steil gestellte Schenkel eines Sattels vor, dessen Gegenflügel man in bedeutende Tiefe verworfen vermuthet. In 4 km westlicher Entfernung davon wurden dann bei Weddingen dem Steinsalze vergesellschaftete Kalisalze erbohrt, ferner unter dem Buntsandsteinsattel zwischen Lichtenberg und Grasdorf bei Oster- und Westerlinde, weiter am Rothenberge bei Wehmingen zwischen Lehrte und Hildesheim, am Heberge bei Gross-Rhüden (19 m mächtiger Sylvinit von 47 Proc. Chlorkaliumgehalt bei nur 20° Einfallen) und bei Salzdetfurth, wo Kalisalze in mehreren Horizonten getroffen wurden, nämlich oberhalb des Steinsalzes reine Carnallit-Schichten, in dessen Mitte aber bei 640 m Tiefe 11,6 m mächtiger Sylvinit von 55 bis 75 Proc. Chlorkalium- und nur ganz geringem Magnesiumgehalte. Das Vorkommen bei Beienrode gehört dagegen einem nördlicheren Zuge (längs des „Magdeburger Uferrandes") an. Von allen diesen Salzlagern wird die Zugehörigkeit zur oberen Zechsteinstufe nicht bestritten; diese ist nun aber nicht einmal das einzige Schichtensystem, das sich hier salzführend erwiesen hat. Zwar ist im bedeckenden Buntsandstein kein Salzlager sicher erkannt, denn von dem hierher gerechneten Salz der Lüneburger (natürlichen) Soolquellen ist es sehr wohl möglich, dass es aus älteren Schichtstufen stamme, und die Angabe der Festschrift, dass die Salinen bei Linden vor Hannover „den Steinsalzlagern des bunten Sandsteins entspringende Soole" versieden, ist nicht näher begründet und muss um so mehr verwundern, als v. Dechen das geologische Alter als dasjenige des Keupers angibt. Letzteres ist auch schon deshalb wahrscheinlich, weil die im Zuge des Leinethales südlich davon belegenen Salzlager, welche die Salinen von Salzderhelden (wo anscheinend eine Ueberschiebung von Muschelkalk über Keuper stattgefunden hat), von Sülbeck und bei Göttingen speisen, nach Angabe des Berichterstatters (Oesterr. Bergh. 1895) dem Keuper angehören, allerdings nicht dem mittleren oder bunten Keuper, wie v. Dechen angibt, sondern dem unteren oder der Lettenkohlenstufe. Diese ist also hier der nächst jüngere Salzhorizont, aber über ihm folgt noch ein anderer, in seiner Gesteinsausbildung diesem überhaupt sehr ähnlicher, derjenige der „Münder Mergel" oder des „unteren Purbeck", d. h. der zur lacustrischen Wälderthonstufe überleitenden jüngsten jurassischen Ablagerungen; allerdings sind die in dieser enthaltenen Salzmassen anscheinend nirgends bedeutende und die aus ihr stammenden Soolen, welche zur Anlage von Salinen bei den am Südfusse des Deister gelegenen Städten Münder und Rodenberg veranlassten, sehr schwache, und werden deshalb vorzugsweise zu Badezwecken benutzt; eine hieraus stammende Soole wurde auch innerhalb der Stadt Hannover erbohrt und speist die städtische Badehalle. In Anbetracht des Osnabrück'schen Provinztheiles, dessen südlichster Strich geologisch mehr zu Westfalen als hierher gehört, ist endlich noch ein jüngster Horizont als Heimat schwacher Salzquellen zu erwähnen, nämlich die Kreide, aus deren

oberer Abtheilung (Turon) die Saline Rothenfelde (an der Eisenbahnlinie Osnabrück-Bielefeld) ihre schwache Soole erhält, die sie ausser zum Salzsieden (nach dem Gradiren) und zum Baden auch zur Herstellung von Ammoniak-Soda (jährlich 1700 t) verwendet. — Mit der steigenden Masse des nachgewiesenen Salzes ist sein Werth andererseits gesunken. Es wird Niemandem jetzt mehr einfallen, auf Steinsalz allein einen Bergbau begründen zu wollen, wenn das Lager tief liegt oder druckhaftes und wasserreiches Gebirge mit den Schächten zu durchteufen ist. Aber auch dem bedeutend geringere Anlagekosten erfordernden Bohrloch-Soolbetriebe sind durch Sättigung des Marktes Grenzen gezogen, obwohl die hannoverschen Salinen bedeutenden Vortheil aus der Salzarmuth des ganzen Niederrheingebietes ziehen; also haben auch Neuanlagen von Salinen nur noch dann Aussicht auf Gedeihen, wenn sie sich in irgend welcher Weise günstigerer Verkehrs- und Absatz- oder Herstellungsmittel (Gestehungspreise) erfreuen als andere. Für die erst 1873 gegründete Saline in Kampe bei Stade an der Unter-Elbe z. B. gereicht ausser ihrer Nähe am Seeschifffahrtswege noch wesentlich zum Vortheile, dass sie die hohen Salzsteuer-Auslagen vermeiden kann, indem sie ihr für den Export bestimmtes Salz unter Steuerverschluss gleich zu Schiffe bringt. — Die älteste Saline der Provinz ist die bereits in einer Urkunde Kaiser Otto's I. vom 13. August 956 erwähnte Lüneburger. Aus den beiden 40 bez. 15 m tiefen Soolquellen wird die sehr reine, 25proc. Soole herausgepumpt und in 8 Siedehäusern mit 26 Pfannen versotten. Mit 160 Arbeitern werden jährlich etwa 25 000 t Kochsalz und 2000 t krystallisirte Soda hergestellt. An Grösse wird sie aber bedeutend übertroffen von den beim Hannoverschen Vororte Linden zu Badenstedt und Davenstedt gelegenen, der Actien-Gesellschaft „Georg Egestorff's Salzwerke“ gehörigen Anlagen. Diese zerfallen in eine grössere, von Egestorff 1831 begründete (Egestorffshall) und eine kleinere, seit 1852 bestehende (Neuhall) Saline; erstere hat 4 Bohrlöcher von 150 bis 225 m Tiefe, 30 Siedepfannen von 2400 qm Grundfläche, die andere 2 Bohrlöcher und 9 Siedepfannen von 520 qm Fläche. Beide zusammen liefern jährlich bei 250 Arbeitern etwa 43 000 t Kochsalz in 9 verschiedenen Sorten und geben ausserdem Salze an die derselben Gesellschaft gehörige chemische Fabrik in Linden ab. Ausserdem gibt es in Linden noch eine kleine, jüngere Saline, die 5300 t Siedesalz herstellt. Gleiche Mengen liefert auch ungefähr jede der in Südhannover gelegenen, oben schon genannten Salinen, die sich alle, um nicht durch Unfall eines Bohrloches leere Pfannen zu bekommen, mit 2 Bohrlöchern ausgerüstet haben. — Alle diese Salinen haben ganz oder nahezu gesättigte Soolen; des Gradirens bedürftige können für Neuanlagen begreiflicher Weise gar nicht mehr in Frage kommen und auch bei älteren Werken (wie Salzdetfurth und Rothenfelde) muss die damit verbundene Curanstalt zu einer Verzinsung helfen. — Die Salzgewinnung in Soden a. d. Werra ist von unbekanntem, aber zweifellos sehr hohem Alter; angeblich soll sie schon im Jahre 60 n. Chr. Gegenstand des Kampfes zwischen Chatten und

Hermunduren gewesen sein. Dem hohen Alter entspricht nur leider nicht der Salzreichthum; ihren Salzgehalt erhalten die Quellwasser aus der mittleren Zechsteinstufe (nicht der oberen, wie bei Stassfurt) und wird derselbe früher, als noch an anderer, kaum mehr zu ermittelnder Stelle als wie jetzt die Soole entnommen wurde, auch nicht beträchtlicher gewesen sein. Damals wurde nämlich allein aus Schächten oder Brunnen Soole entnommen, aber die jetzige Schacht-Soole, die (in einer Menge von etwa 3500 cbm jährlich) nur noch zu Badezwecken gebraucht wird, enthält nur 2,6 Proc. Chlornatrium (ausserdem 0,27 Proc. Natriumsulfat, 0,07 Chlormagnesium, 0,17 Chlorcalcium und 0,02 Calciumcarbonat); den Salinenbetrieb speisen jetzt einzig 2 Bohrlochsoolen von 10,229 und von 9,181 Proc. (7,01 Chlornatrium, 0,60 Natriumsulfat, 0,39 Chlormagnesium, 0,07 Chlorcalcium, 0,001 Eisencarbonat), welche aus Tiefen von 283,06 und 360,2 m stammen bei jährlich etwa 34000 cbm Gesammtlieferung. Die Salzgewinnung befand sich in früheren Zeiten ganz in den Händen einer erbrechtlich streng abgeschlossenen Pfännerschaft, den „Geburen vom Sooden", und dürfen selbst zur Zeit noch Pfannenantheile nur auf Kinder (einschliesslich Schwiegerkinder) von Pfännern übertragen werden; nun vermochte aber, nach Urtheil ihres Landesherrn, des Landgrafen Philipp von Hessen, die Pfännerschaft schon 1530 nicht mehr genügende Mengen von Salz zu beschaffen und erbaute jener deshalb im Jahre 1538 neue Pfannen.

Rothes jüngeres Steinsalz aus dem Bohrloche von Wehmingen bei Hannover beschreibt B. Kosmann (Bergh. Zg. 1895, 365).

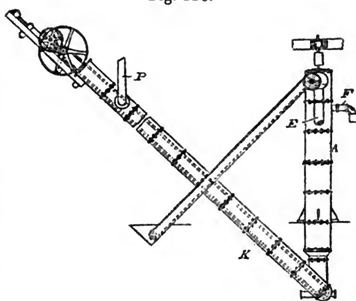
Gasausströmung der Soolquelle in Sülldorf bei Magdeburg besteht nach Cabolet (Z. angew. 1895, 400) aus Stickstoff.

Spritzverfahren zum Lösen des Steinsalzes im Moltke-Schacht in Schönebeck beschreibt Menzel (Z. angew. 1895, 399). Der Schacht ist unter grossen Schwierigkeiten mit einem Kostenaufwande von etwa 10 Millionen Mark im Laufe von etwa 13 Jahren auf 420 m Teufe niedergebracht. Er ist vollständig aus eisernen Tubbings aufgebaut, hinter denen noch eine starke gemauerte Wand dem Eindringen des Wassers vorbeugt. Seit 1892 ist die Anlage in ungestörtem Betrieb, sie besitzt 3 Fördersohlen; auf den oberen beiden Sohlen wird das Steinsalz durch Abbau gewonnen, während für die dritte Sohle das Spritzverfahren eingerichtet ist. Mittels einem etwa 2 m langen, in der Richtung der Axe seitlich mit kleinen Löchern versehenen Gasrohre, welches in horizontaler Lage etwa 2 m über der Sohle festliegt, wird beständig Wasser gegen das Salz gespritzt. Durch das Ablösen des Salzes und Nachrücken des Spritzrohres entsteht die gewünschte Strecke. Von dieser aus wird nun, zunächst durch eine Spitze, dann durch Brause senkrecht nach oben in die First ein etwa 9 m hohes Loch von etwa 1 m Weite gespritzt. Darauf wird an Stelle der Brause ein nach Art des Segner'schen Wasserrades rotirendes Flügelrohr eingesetzt und damit die Höhlung, unter jeweiligem Einsetzen grösserer Flügelrohre, bis auf 15 m Durchmesser erweitert. Die von den Salzwänden abfliessende Kochsalzlauge

hat ein spec. Gew. von etwa 1,2. Die sämmtlichen Laugen werden in grossen gemauerten, unter der Fördersohle liegenden Behältern in der Nähe des Schachtes gesammelt, hier durch eingebrachtes Steinsalz in Stücken noch bis auf einen Gehalt von etwa 300 k im cbm gebracht und durch eine ausgedehnte Wasserhaltungsanlage zu Tage gefördert. Die Verunreinigungen des Steinsalzes (Anhydrit) setzen sich als feiner Schlamm auf dem Boden der Sohle ab und schützen diese dadurch vor dem weiteren Auslösen nach unten.

Salzreinigungsapparat von Th. Craney (D. R. P. Nr. 78446) besteht aus einem Standrohre *A* (Fig. 116), das am Boden mit einem geneigt angeordneten und über das Ausflussrohr *F* im Standrohre für die Waschflüssigkeit emporragenden Ueberführungsrohre *K* verbunden ist. Die Waschflüssigkeit (z. B. gewöhnliche Salzsoole) strömt ununterbrochen durch *P* oben in das Rohr *K* ein, während das etwas unterhalb des Ausflussrohres *F* bei *E* in das Standrohr *A* eingebrachte Salz in diesem dem Strome der die Schmutztheilchen mit sich nehmenden Waschflüssigkeit entgegen frei herabfällt und dann in dem anderen Rohre *K* von einem Förderwerk hochgeschafft und dabei gleichzeitig weiter gereinigt wird. Zur Unterstützung des Waschprocesses kann in dem Standrohre *A* noch ein Rührwerk angeordnet sein.

Fig. 116.



Tiefbohrung zu Zwolka bei Wieliczka ergab nach E. Windakiewicz (Oesterr. Bergh. 1895, 673) Salz.

Russlands Salzvorkommen wird beschrieben (Bergh. Zg. 1895, 36). Das Salz kommt theils in Seen, theils als Bergsalz und dann hauptsächlich in der Permformation vor. Das Aral-Kaspische Gebiet ist seit uralter Zeit seiner zahlreichen und grossen Salzseen wegen bekannt. Im Gouvernement Astrachan findet man nicht weniger wie 700 Seen und 1200 Sümpfe mit gesättigtem Wasser und mächtigen Salzablagerungen auf dem Boden. Von den Seen dürfte der Eltonsee, der östlich der Wolga und ungefähr 300 km von Saratow liegt, der reichste und bekannteste sein. Derselbe bedeckt eine Fläche von 230 qkm und birgt am Boden ein Salzlager von unbekannter Mächtigkeit, dessen ausserordentlicher Reichthum aber beweist, dass, ungeachtet in 150 Jahren zusammen 10 Millionen Tonnen gewonnen wurde, eine Salzabnahme nicht erkannt wurde. Ein anderer reicher Salzsee desselben Gebietes

ist Baskuntschak, welcher am Fusse des Bogdo, 50 km östlich der Wolga liegt. In demselben mit 125 qkm Fläche kennt man drei übereinander lagernde Vorkommen mit 8,2 und 10 m Mächtigkeit; nur den Vorrath des obersten schätzt man auf 740 Millionen Tonnen. Salzseen befinden sich ausserdem in der Krim und in den Gouvernements Bessarabien, Cherson, Stawropol und dem Gebiete der Donischen Kosaken; in den Baku-, Kuban- und Daghestangebieten des Kaukasus, auf den Kirgisensteppen, im Jakutsk- und Bajkaldistricte und in Transkaspien. Salzlager sind bei Orenburg, im Gouvernement Astrachan, Jekaterinoslaw, Perm, Wologda, Nischninowgorod, Warschau, Erivan und Kars, Jenisejsk, Irkutsk und in den Bajkalprovinzen Sibiriens. Seit 1860 hat sich die Salzproduction reichlich verdreifacht und hat 1 389 950 t im J. 1890 erreicht; davon wurden 56 Proc. aus den Salzseen, 28 Proc. durch Verdunstung von Soole und 16 Proc. durch Grubenbetrieb gewonnen. Die Krim und die Gouvernements Perm und Astrachan lieferten hierbei 28 Proc., 21 Proc. resp. 20 Proc. der Gesammtproduction. Bei Bachmut förderten 1890 vier Gruben zusammen ungefähr 180 000 t.

Salzwerk zu Bex beschreibt Cramer (Z. f. Naturw. Bd. 68). Das Verfahren nach Piccard wird noch angewandt. Mit Hilfe einer Turbine hat man auch die Trocknung des Salzes durch zwei sogenannte Essoreusen verbessert, nach dem Princip der Schleudermaschinen construirte cylindrische Apparate. Man hofft mit dem Piccard'schen Apparate durch die Erfahrung noch weitere Vervollkommnungen zu erzielen.

Soda, Natron und Sulfat.

Natriumbicarbonat und Soda. Nach E. Carthaus (D. R. P. Nr. 79 221) werden zur Herstellung der Lösung von Magnesiumbicarbonat Magnesit oder Dolomit gebrannt (der Dolomit so lange, bis eine der Magnesia äquivalente Menge Kohlensäure ausgetrieben ist); die Kohlensäure wird bei der weiteren Fabrikation wieder verwendet. Den gemahlenen Rückstand behandelt man mit Wasser und Kohlensäure unter Druck. Bei Verwendung von Dolomit geschieht dies so lange, bis nahezu die gesammte Magnesia gelöst ist; der Kalk geht hierbei nicht in Lösung und kann daher als Nebenproduct gewonnen werden. In die erhaltene Lösung von Magnesiumbicarbonat trägt man alsdann ebenfalls unter Druck eine äquivalente Menge Chlornatrium in der Form von Kochsalz, Steinsalz oder als concentrirte Salzsoole (welche Chlormagnesium in reichlichen Mengen enthalten darf) allmählich ein, u. U. unter Zusatz von Ammoniumverbindungen. Dabei fällt Natriumbicarbonat aus, während Chlormagnesium gelöst bleibt. Es ist hierbei mit möglichst concentrirten Lösungen zu arbeiten. Zur Ausführung werden am besten cylindrische Behälter aus Thon oder Eisen mit innerer Bleiauskleidung und mit Rührwerk angewendet. Die Kohlensäure muss bei dem Process stets unter Druck zugeführt werden. Zur Trennung des gebildeten Bicarbonats von

der Chlormagnesiumlösung lässt man nach vollständigem Absetzen des Niederschlags die Lösung schnell ab und schleudert sie aus oder treibt sie unter Kohlensäuredruck durch Filterpressen.

Herstellung von Natriumbicarbonat. Nach E. Carthaus (D. R. P. Nr. 81 103) wird in einem Behälter I Magnesia (bez. Dolomit) mittels Kohlensäure und Wasser unter 5 bis 6 Atm. Druck zu Magnesiumbicarbonat gelöst. Die Lösung wird sodann durch Anwendung eines geringen Ueberdruckes in einen zweiten, unter gleichem Druck stehenden Behälter II allmählich übergeführt bis auf einen geringen trüben Rest. Nach Verschluss der Verbindung zwischen beiden Behältern wird in den Behälter II eine möglichst concentrirte Chlornatriumlösung oder ein Brei aus fein zertheiltem Chlornatrium in solcher Menge eingeführt, dass nach erfolgter Umsetzung zu Chlormagnesium und Natriumbicarbonat immer noch eine, wenn auch noch so geringe Menge Magnesiumbicarbonat, dagegen kein Chlornatrium in Lösung bleibt. Hierbei ist der Druck durch Zuführung von Kohlensäure stets auf 5 bis 6 Atm. zu erhalten. Die über dem ausgefallenen Natriumbicarbonat stehende und abgeklärte Flüssigkeit, welche Chlormagnesium und Natriumbicarbonat gelöst enthält, wird nun wieder in den Behälter I zurückgedrückt, in welchem von Neuem Kohlensäure und Magnesia unter Druck zugeführt und Magnesiumbicarbonat gebildet wird. Die gewonnene Lösung wird wiederum in den Behälter II gedrückt und zur Umwandlung neuer Mengen Chlornatrium in Natriumbicarbonat verwendet. Das in diesem Behälter befindliche gefällte Natriumbicarbonat kann, nach jeder einzelnen oder auch nach mehrmaliger Ausfällung, in einen Behälter III (unter Druck) übergeführt werden. Dieses wird so lange fortgeführt, bis die Mutterlauge sich nahezu völlig mit Chlormagnesium gesättigt hat, was bei der bedeutenden Löslichkeit desselben sehr lange dauert. Das in dem Behälter III angesammelte Natriumbicarbonat wird von der anhaftenden Flüssigkeit getrennt, gewaschen und in bekannter Weise weiter verarbeitet. Die hierbei erhaltene Mutterlauge (falls dieselbe noch nicht mit Chlormagnesium gesättigt ist), sowie das Waschwasser werden wieder in I zur Lösung neuer Mengen von Magnesiumbicarbonat verwerthet.

Für Ammoniaksoda gibt H. Schreib (Chemzg. 1894, 1950; 1895, 1182) folgende Kostenrechnung:

Salz	190 k	für 100 k 0,40 Mk.	0,76 Mk.
Kalkstein	170 "	" " " 0,20 "	0,34 "
Koks	14 "	" " " 1,80 "	0,25 "
Kohle	90 "	" " " 1,30 "	1,17 "
Ammoniumsulfat	$^3/_4$ k	für 100 k 28 Mk.	0,21 "
Arbeit und Aufsicht			0,80 "
Reparaturen			0,40 "
Diverse			0,30 "
Amortisation			0,90 "
Verwaltungskosten			0,50 "
Packung			0,15 "
			5,78 Mk.

Die abfliessenden Laugen empfiehlt er zur Herstellung von Chlorcalcium.

Bei normalem Betriebe enthalten die abfliessenden Laugen der Ammoniaksoda-Fabrikation im Cubikmeter rund 60 k Kochsalz und 60 k Chlorcalcium $CaCl_2$ = rund 120 k $CaCl_2 + 6H_2O$. Es sind für 1 cbm demnach rund 900 k Wasser zu verdampfen. Bei gewöhnlicher Verdampfnng kann man rechnen, dass 1 k Kohle 7 k Wasser verdampft; es würden also für 1 cbm rund 130 k Kohle erforderlich sein. Aus 1 cbm Ablauge sind zu erhalten unter Anrechnung von Verlusten = 110 k $CaCl_2 + 6H_2O$ und 55 k NaCl.

Die Gesammtkosten hierfür stellen sich wie folgt:

Kohle zur Verdampfung 130 k à 1,20 Mk. =	1,56 Mk.
„ zu Maschinenkraft 10 k à 1,20 Mk. =	0,12 „
Arbeit	0,20 „
Reparaturen	0,15 „
Verzinsung und Amortisation	0,20 „
	2,23 Mk.

Der Werth des Chlornatriums ist verschieden; wird das Kochsalz als Speisesalz verwerthet, so kann man 1 bis 1,50 Mk. annehmen. In einem solchen Falle würden aber die Herstellungskosten etwas höher gerechnet werden müssen. Rechnet man, dass das Salz wieder in den Betrieb der Ammoniaksoda-Fabrikation zurückgeht, so ist der Werth für einige Werke, wie in der Stassfurter Gegend, ein sehr geringer: 10 bis 30 Pf. für 100 k, für andere ist er jedoch ziemlich hoch, so für die rheinischen Fabriken, welche etwa 1,30 Mk. für 100 k zahlen müssen. Unter Berücksichtigung dieser Daten würde der Herstellungspreis für 100 k krystallisirtes Chlorcalcium 1,40 bis 2 Mk. sein. Nun lässt sich die Darstellung aber bestimmt verbilligen, wenn das Eindampfen in Vacuumapparaten, die sich bereits ausgezeichnet zu derartigen Zwecken bewährt haben, vorgenommen wird. Man kann in diesem Falle mit weniger als der Hälfte der oben berechneten Kohlen auskommen, die Herstellungskosten sind dann 0,80 bis 1,20 Mk. für 100 k. Es erscheint demnach gut möglich, dass das Chlorcalcium zu einem Preise, der 2 Mk. für 100 k nicht weit übersteigt, in kleinen Mengen verkauft werden kann. Vergleicht man nun das Chlorcalcium mit Eis hinsichtlich der Wirkung, so ergibt sich allerdings, dass das Eis eine specifisch weit höhere Wirkung ausübt. 1 k Eis absorbirt schmelzend 80 w, während 1 k krystallisirtes Chlorcalcium bei der Auflösung in Wasser nur 23 w bindet.

Zur Herstellung von Alkalisulfiden und Soda soll nach B. Peitzsch (D. R. P. Nr. 80 929) das Gemisch von Alkalisulfat und Kohle nicht geschmolzen werden; dagegen kommt man im luftdicht verschlossenen Ofen und bei niedriger Temperatur mit Leichtigkeit zu einem reinen Alkalisulfide, wenn die gleichmässig ausgebreitete Masse bis zur beendeten Reduction ruhig liegen bleibt, wobei jedoch ganz besonders zu beachten ist, dass die Schichthöhe des Rohmaterials eine gewisse Grösse nicht überschreitet. Bei zu hoher Schicht ist die Reduction auch bei längerer Dauer der Erhitzung stets eine unvollkommene, da das Wärmeleitungsvermögen des Rohmaterials ein sehr geringes ist. Es hat sich ergeben, dass die Operationen am vortheilhaftesten, d. h. mit vollständiger Reduction des Sulfats und in kürzester Zeit verlaufen, wenn die Schicht nicht höher als 10 cm genommen wird. — Bei Ausführung des Verfahrens kommt es ferner wesentlich darauf an, einen völligen Luftabschluss zu bewirken, der leicht herzustellen ist bei Anwendung von Retortenöfen, deren Retorten entweder liegend oder stehend ange-

ordnet werden; brauchbar sind auch Muffelöfen, wenn sie einen völlig dichten Verschluss gestatten. Diese Oefen, Muffeln sowohl wie Retorten, haben auch noch den Vorzug, dass die bei der Reaction auftretenden Gase vollständig gewonnen und nutzbar gemacht werden können. Da bei diesen Oefen ein Oeffnen beim Entleeren und Beschicken nicht gut umgangen werden kann, so ist dafür zu sorgen, dass das Sulfid mit dem Ofenmaterial nicht in directe Berührung kommt, weil die Entleerung nie so vollkommen sein kann, dass nicht doch, wenn auch nur geringe Mengen Sulfid zurückbleiben werden, die aber durch den Zutritt der Luft sofort schmelzen und so ihre bekannte zerstörende Wirkung ausüben. — Bei liegenden Retorten und Muffeln wird das fein gemahlene und gut gemischte Rohmaterial in leichte eiserne Schiffchen gefüllt, die in den Ofen geschoben und einige Stunden erhitzt werden. Nachdem die Reaction beendet ist, was an dem Zurückgehen der Temperatur der entweichenden Gase erkannt werden kann, wird geöffnet, das Schiffchen so schnell als möglich herausgezogen und das Sulfid entweder in luftdicht verschliessbare Behälter oder, was noch besser ist, sogleich in Wasser gebracht, in dem es sich fast augenblicklich löst. In grösserem, fabrikatorischem Maassstabe ausgeführte Versuche haben ergeben, dass das Sulfid, auf diese Weise dargestellt, immer eine lockere Beschaffenheit behält, deshalb ohne Rückstand vom Schiffchen abfällt und dass dieses nur in geringem Maasse angegriffen wird. Auch verläuft bei richtigem Ofengange die Reaction so vollkommen, dass die Umsetzung stets eine fast quantitative und das Sulfid frei ist von Polysulfiden und Hyposulfiten. Zu erwähnen ist noch, dass bei dem vorliegenden Verfahren als Rohmaterial nicht nur Kalium- und Natriumsulfat, sondern auch die Doppelsalze, Kali-Magnesia- und Natron-Magnesiasulfat, sowie ein Gemisch dieser (aus Stassfurter Kali-Rohsalzen durch Sulfatisirung gewonnen) verwendet werden können. Bei stehenden Retorten und ähnlichen Oefen ist selbstverständlich die Anwendung von Schiffchen ausgeschlossen. In diesem Falle werden Hülsen von dünnem Blech, mit dem Rohmaterial gefüllt, in den Apparat eingesetzt und dann wird im Uebrigen genau so verfahren, wie oben beschrieben. Schliesslich wird noch bemerkt, dass die Alkalisulfidlauge in bekannter Weise mit Kohlensäure behandelt wird, um Soda bez. Potasche herzustellen.

Untersuchung natürlich vorkommender erstarrter Natriumsulfatseen in Wyoming, U. S. A. D. H. Attfield (J. Chemical. 1895, 3) beschreibt die in dem Staate Wyoming gelegenen sogen. Sodaseen, welche er zum Zweck einer wissenschaftlichen Erforschung besuchte. Der in der Nähe der Stadt Casper gelegene See macht auf den ersten Blick den Eindruck einer grossen schneebedeckten Fläche, herrührend von verwittertem Natriumsulfat. Zur Untersuchung wurden Proben sowohl der Oberfläche wie verschiedenen Tiefen entnommen. Die oberste Kruste erwies sich als sodahaltiges, wasserfreies Natriumsulfat. Die Bildung neuer Lager wird häufig beobachtet, indem

in etwaige Vertiefungen Salzlösung einströmt, welche dann nach einiger Zeit erstarrt. Die so erhaltenen Krystalle sind wasserhaltig und im Gegensatze zu den alten Lagern fast völlig sandfrei. Die folgende Tabelle gibt die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Lager an:

	Oberste Schicht	Neues Lager	Altes Lager
Natriumsulfat (Na_2SO_4)	84,86	43,93	32,28
Soda (Na_2CO_3)	6,23	1,00	1,17
Krystallwasser	6,93	53,89	40,70
Chlornatrium	1,55	0,77	0,45
Sand	0,25	0,17	24,18
Kalk, Magnesia, Aluminium und eine sehr geringe Spur Eisen (durch Differenz)	0,10	0,08	0,20

Zur Schätzung der Masse an Salz wurden den verschiedensten Stellen des Sees in wechselnder Tiefe Proben entnommen. Die Zusammensetzung der obersten Schicht wechselte wenig. In etwas grösserer Tiefe stiess man an den meisten Stellen auf stark lehmhaltige Schichten, tiefere Salzlager von etwa 5 m fanden sich nur auf etwa 2 ha des 40 ha fassenden Sees, so dass die thatsächliche Salzmenge keineswegs so bedeutend ist, wie vielfach angenommen wird. Auch im Nordwesten der Stadt befinden sich ausgetrocknete Seen, welche etwas salzreicher als die oben beschriebenen zu sein scheinen. — Die Umgebung der Stadt Laramie ist ebenfalls reich an Salzseen. In einem derselben fand sich unter einer wässerigen Schicht ein starkes Lager fast reinen Glaubersalzes von rother Färbung. Letztere soll von der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Algen herrühren, der Geruch des Schwefelwasserstoffs wurde thatsächlich bemerkt. Der See ist durchsetzt von lehmigen Schichten. Die Ausbeutung des Salzes ist wieder aufgegeben.

Alkalithiosulfat. Wird nach E. Sidler (D. R. P. Nr. 81 347) ein trockenes Gemenge von Alkalisulfit mit Schwefel in einer inerten Gasatmosphäre, z. B. im Kohlensäurestrome, auf etwa 120 bis 130° erhitzt, so tritt eine Einwirkung des Schwefels auf das trockene Alkalisulfit ein, derart, dass letzteres in Alkalithiosulfat verwandelt wird. Angeblich eignet sich besonders eine Ausführungsform, bei welcher das Alkalisulfit nach Pat. 80 390 (S. 422) gewonnen wird, da in diesem Falle jede sonst leicht eintretende Oxydation des Zwischen- und Endproductes vermieden wird. Als Ausgangsproduct dient bei dieser besonderen Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens z. B. trockenes Natriumbicarbonat, welches in einem Strome von schwefliger Säure sich leicht in Natriumbisulfit verwandelt:



$$NaHCO_3 + SO_2 = NaHSO_3 + CO_2.$$

Das auf diesem Wege erhaltene hochprocentige Natriumbisulfit wird mit einer entsprechenden Menge von Natriumbicarbonat und Schwefelblumen vermengt und in einem trockenen Kohlensäurestrome erhitzt.

Die den Mengenverhältnissen entsprechende Reaction erklärt die folgende Formel:



$$NaHCO_3 + NaHSO_3 + S = Na_2S_2O_3 + CO_2 + H_2O.$$

Bei langsam zunehmender Temperatur wirkt vorerst das Natriumbisulfit auf das Natriumbicarbonat ein und bildet neutrales Natriumsulfit, während Kohlensäure und Wasser entweichen. Die Temperatur von 100 bis 105° genügt, um ein inniges trockenes Gemenge von Natriumsulfit und Schwefel zu erhalten. Wird die Temperatur nun auf 120 bis 130° erhöht, so tritt die Einwirkung des Schwefels auf das trockene Natriumsulfit ein und verwandelt das letztere in Thiosulfat. Das im Kohlensäurestrom erkaltete trockene Natriumthiosulfat stellt ein gelbliches Pulver dar, dessen wässerige Lösung nach erfolgter Filtration zur Krystallisation bereit ist. Aus dieser Lösung krystallisirt das Natriumthiosulfat mit grösster Reinheit bei reichlichster Ausbeute.

Darstellung von neutralem Natriumcarbonat, neutralem Natriumsulfit und neutralem Natriumborat unmittelbar aus Natriumchlorid wollen E. Dresel und J. Lennhof (D. R. P. Nr. 80185) durch die Umsetzung des Natriumchlorids je nach dem darzustellenden Natriumsalz mit 1 Aeq. von neutralem Ammoniumcarbonat, neutralem Ammoniumsulfit oder neutralem Ammoniumborat und Ausfällung des gebildeten Natriumsalzes aus der Lösung der Reactionsproducte durch Einleiten von Ammoniak unter Abkühlung oder Druck erreichen. Zur Darstellung von neutralem Natriumcarbonat bezw. neutralem Natriumsulfit soll man in eine ammoniakalisch gemachte Kochsalzlösung 1 Aeq. Kohlensäure bezw. Schwefligsäuregas und danach unter Abkühlung auf 5 bis 8° bei Carbonat bezw. auf 15° bei Sulfit und unter schwachem Druck (etwa 1 m Flüssigkeitssäule) trockenes Ammoniakgas so lange einleiten, als noch Fällung stattfindet. Das neutrale Natriumsulfit fällt wasserfrei, das Natriummonocarbonat dagegen mit 1 Mol. Wasser verbunden aus, welches durch Erhitzen auf 100° leicht ausgetrieben werden kann. Man kann auch, obschon weniger vortheilhaft, die Chlornatriumlösung mit dem zur Ausfällung nöthigen Ammoniaküberschuss versehen. Zur Darstellung des Borats soll man 1 Aeq. Borsäure in fester Form oder als Lösung unter das Kochsalz mischen, Ammoniakgas einleiten und bis auf 12° kühlen.

Doppelsalz von Natriumsulfit und Natriumcarbonat wird nach M. Prentice (D. R. P. Nr. 81667) erhalten, indem man 7 Th. von krystallisirtem Natriumsulfit und 4 Th. von krystallisirtem Natriumcarbonat in 12 Th. Wasser auflöst und diese Lösung so lange bei Siedetemperatur erhitzt, bis sich während des Erhitzens an der Oberfläche der Flüssigkeit eine schwache Haut bildet. Die Flüssigkeit wird dann abgekühlt und ein für diesen Zweck besonders hergestellter Krystall des Doppelsalzes in dieselbe hineingebracht, worauf die neue Verbindung auskrystallisirt. Die Lösung der Mischung von Natriumsulfit und Natriumcarbonat kann erforderlichenfalls im Vacuum über Schwefelsäure abgedampft werden. Das Doppelsalz kann als Ersatz für Natrium-

sulfit verwendet werden. Die Verwendung desselben hat sich beispielsweise beim Waschen von *Wolle* und bei der Behandlung von *Baumwollwaaren* als vortheilhaft erwiesen. Ferner kann es mit Vortheil bei der *Photographie* verwendet werden und verdient hier den Vorzug vor dem bisher üblichen Natriumsulfit, da es sich auch in Lösung durch die Einwirkung des Lichtes nicht verändert.

Zur Verwerthung von Natriumbisulfat wird nach R. E. *Chatfield* (D. R. P. Nr. 82443) die wässerige Lösung mit ammoniakhaltigen Stoffen, z. B. aus Gaswasser oder anderen Ursprungs, behandelt und schwefelsaures Natronammoniak erzeugt, welches durch fractionirte Krystallisation in schwefelsaures Natron und schwefelsaures Ammoniak zerlegt wird. Ammoniakhaltige Dämpfe können direct in die Lösung des sauren schwefelsauren Natrons geleitet werden, aus welcher sich, wenn sie sehr stark ist, Krystalle abscheiden, und zwar ein Theil aus der heissen Flüssigkeit und der andere Theil aus derselben in kaltem Zustande. Das saure Sulfat, beispielsweise normales Natriumbisulfat, wird mit den genannten Stoffen behandelt und unter Zugabe genügender Wassermenge das Ganze in Lösung erhalten. Das in Lösung befindliche Salz enthält 1 Aeq. schwefelsaures Natron auf 1 Aeq. schwefelsaures Ammoniak (= etwa 48 Proc. Ammoniumsulfat). Dies bildet das Zusammensetzungsverhältniss des als Ammonium-Natriumsulfat bekannten Doppelsalzes, welches, obgleich unter gewissen Umständen unbeständig, sich unter anderen Bedingungen ständig bildet, und es liegt hauptsächlich an diesen Umständen, dass die Trennung dieser beiden Sulfate in der Praxis bisher für unmöglich gehalten wurde. Die Lösung der gemischten Sulfate bezw. des Doppelsalzes kann, wenn sie neutral sein soll, mit etwas von Schwefelverbindungen freiem Ammoniak vervollständigt und die unlöslichen Stoffe, wie Eisen u. s. w., durch Filtration oder in sonst geeigneter Weise entfernt werden. (Z. angew. 1895, 463.)

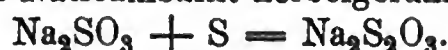
Zur Darstellung von Natriumbisulfit wird nach R. *Payelle* und E. *Sidler* (D. R. P. Nr. 80390) das von Ammoniaksodafabriken gelieferte Natriumbicarbonat in cylindrisch geformte Apparate eingetragen, in denen es in Berührung mit einem trockenen Strom von schwefliger Säure kommt. Ein Rührer, dessen seitliche Arme so gestellt sind, dass sie gleichzeitig zur Vorwärtsbewegung der Masse nach dem Entleerungsraum der Apparate dienen, vermittelt die innige Berührung der Stoffe. Das doppeltkohlensaure Natron verwandelt sich hierdurch in Natriumbisulfit:



$$NaHCO_3 + SO_2 = NaHSO_3 + CO_2.$$

Die Reaction geht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Das doppeltkohlensaure Natron verwandelt sich durch die Einwirkung der schwefligen Säure in eine krystallinische Substanz von gelblicher Farbe, die in allen ihren Eigenschaften dem wasserfreien Natriumbisulfit völlig entspricht. Der Beginn der Reaction findet unter Temperaturerhöhung von 35 bis 40° statt; letztere sinkt langsam mit der zunehmenden Sättigung.

Alkalithiosulfat auf trockenem Wege. Nach E. Sidler (D. R. P. Nr. 84240) wird mittels Dampfes Schwefel in cylinderförmigen, doppelwandigen Apparaten geschmolzen. In die Schmelze wird trockenes Natriumsulfit eingetragen und mittels Rührwerks die innige Mischung des Schwefels mit dem Natriumsulfit herbeigeführt:



$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

In die Apparate, welche das Gemenge von Natriumthiosulfat und Schwefel enthalten, wird darauf die nöthige Menge Wasser eingeführt und nunmehr das Natriumthiosulfat unter Druck von etwa 2 Atm. ausgezogen; der geschmolzene Schwefel sowie die Lösung des Natriumthiosulfates werden alsdann getrennt abgelassen. Der Schwefel kann zu einer weiteren Operation dienen, während das Natriumthiosulfat zur Krystallisation bereit ist und das in der Technik verwendete krystallisirte Nafriumthiosulfat in höchster Reinheit liefert.

Zur Herstelluug von Aetznatron ist es nach Craney (Engl. P. 1894, 6426) vortheilhaft nur 1 bis 2proc. Natronlösungen zu erzeugen. (?)

Zum Caustisiren von Alkalicarbonaten wird nach H. Neuendorf (D. R. P. Nr. 81923) die frische Carbonatlauge mit einem Gemenge von Calciumcarbonat und Aetzkalk behandelt und darauf die so gewonnene, nur theilweise caustisirte und vom Schlamm getrennte Lauge durch Zugabe von frischem Kalk vollständig caustisirt. Beim Beginn der Arbeit wird in den Kessel Rohlauge eingelassen, welche durch Waschwasser vom Auslaugen des Kalkschlammes von der vorigen Operation auf ungefähr 17° B. verdünnt ist. Nun wird Dampf in den Kessel geblasen, bis die Temperatur der Flüssigkeit auf ungefähr 70 bis 80° gestiegen ist, wobei zugleich das specifische Gewicht auf 14° B. sinkt. Darauf werden etwa 900 k Kalk zugegeben, der sehr schnell unter Zurücklassung der Steine aus dem Korb in die Flüssigkeit übergeht. Schliesslich wird auch der Dampf abgestellt und die Flüssigkeit, welche jetzt zusammen mit dem Kalk etwa einen Raum von 18000 *l* einnimmt, sich selbst überlassen. Nachdem sich der Niederschlag gesetzt hat, zieht man die darüber stehende Flüssigkeit aus dem Kessel und verarbeitet die Lauge im Schmelzkessel auf festes caustisches Natron weiter. Nach dem Ablassen der Aetzlauge wird wieder frische Lauge in derselben Menge, wie beim ersten Mal, zugeführt und mit dem zurückgebliebenen Schlamm der ersten Operation, Calciumcarbonat und Kalk, gekocht. Der Rückstand geht hierbei vollständig in Calciumcarbonat über, während die Lauge noch Natriumcarbonat enthält, also unvollständig caustisirt ist. Die Lauge wird aus dem Behälter zuerst entfernt und dann auch der Rückstand. Die unvollständig caustisirte Lauge wird mit frischem Kalk behandelt, wobei das Natriumcarbonat in Aetznatron übergeführt wird und eine Flüssigkeit entsteht, die auf festes Aetznatron verarbeitet werden kann. Der hierbei entstehende Schlamm enthält wieder Calciumcarbonat und Kalk gemengt und wird wieder, wie oben beschrieben, in Calciumcarbonat übergeführt.

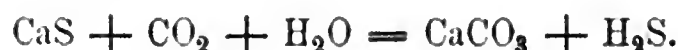
Herstellung von Aetznatron und Salpetersäure. Nach W. Garroway (D. R. P. Nr. 79 699) wird Natriumnitrat mit gepulvertem gebrannten Kalk in einer zweckmässig aus Gusseisen hergestellten Retorte bis auf Rothglut erhitzt und dann ein Strom überhitzten Wasserdampfes durch die glühende Masse getrieben; hierdurch erfolgt Zersetzung des Natriumnitrats in der Art, dass sich unter Entwickelung von Salpetersäure Natriumhydrat bildet. Die salpetersauren Dämpfe werden abgeleitet. Der aus einem Gemisch von Natriumhydrat und Calciumhydrat bestehende Rückstand wird aus der Retorte gezogen und mit Wasser, im Bedarfsfalle unter Zuhilfenahme von Dampf ausgelaugt, wodurch man einerseits eine starke, mit nur wenig Calciumhydrat verunreinigte Aetznatronlauge und andererseits einen aus Calciumhydrat bestehenden Rückstand erhält. Letzterer wird getrocknet und durch Erhitzen auf Rothglut wieder in Calciumoxyd zum Gebrauch für eine folgende Operation übergeführt, erstere entweder unmittelbar weiter verarbeitet oder zur Gewinnung von festem Aetznatron eingedampft. Ein zweckmässiges Mengenverhältniss ist 150 Th. gebrannten Kalk auf 100 Th. Natriumnitrat; jedoch lässt das Mischungsverhältniss Freiheit innerhalb weiterer Grenzen. Ein geringer Feuchtigkeitsgehalt des Nitrates bleibt ohne Einfluss, doch zieht der Erfinder wegen des wechselnden Wassergehaltes der Handelsnitrate vor, dieselben erst zu trocknen. An Stelle von Kalk können auch Magnesia, Baryt und Strontian benutzt werden; dieselben sind zwar anfangs theurer als Kalk, doch ist dies wegen der beständigen Zurückführung in den Betrieb kaum in Betracht zu ziehen. — Um Aetzkali darzustellen, ist in dem beschriebenen Verfahren nur das Natriumnitrat durch Kaliumnitrat zu ersetzen.

Herstellung von Aetzalkalien und Chlor aus Chloralkalien. Nach N. Basset und W. v. Baranoff (D. R. P. Nr. 82 651) erzeugt man die für die späteren Operationen erforderliche schweflige Säure. In einer Retorte führt man eine geeignete Mischung von Gyps bez. aus einer früheren Operation herrührenden Kalksulfat (auch Kalksulfit) mit gepulverter Kohle ein. Es tritt die durch die Reduction des Kalksulfats gemäss der Gleichung:



$$CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2$$

erzeugte Kohlensäure in einem Gasometer ein. Unter Anwendung eines Saugapparates lässt man eine hinreichende Menge der durch Verbrennung erzeugten Kohlensäure aus dem Feuerraum in den Gasometer eintreten. Man schliesst dann den Hahn des Verbindungsrohres ab und lässt das Schwefelcalcium in einen gemauerten Kühlraum fallen, worauf man die Beschickung erneuert. Das erkaltete Schwefelcalcium wird mit 1 Aeq. Wasser durchknetet und auf Etagen eines Apparates ausgebreitet, welcher jenem entspricht, welchen man zur Absorption des Chlors durch Kalk in der Chlorkalkfabrikation verwendet. Durch das untere Verbindungsrohr lässt man aus dem Gasometer 1 Aeq. Kohlensäure eintreten:



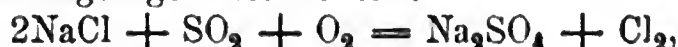
$$CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S.$$

Der gebildete Schwefelwasserstoff wird in eine geschlossene Verbrennungskammer geleitet, wo er unter dem Einfluss eines 3 Aeq. Sauerstoff liefernden Luftstromes in Wasser und schweflige Säure umgesetzt wird:

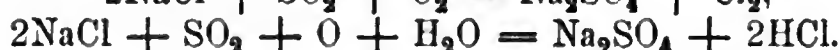


$$H_2S + O_3 = SO_2 + H_2O.$$

Der Luftstrom wird durch eine geeignete Maschine angesaugt und das Schwefligsäuregas in einem besonderen Gasometer aufgefangen. Die so gewonnene schweflige Säure dient nun einerseits zur Darstellung von Natriumsulfat nach Hargreaves und andererseits zur Darstellung von Monocalciumphosphat (aus Tricalciumphosphat). Kochsalz wird zunächst in trockene, poröse und leicht durchdringliche Massen verwandelt. Zu diesem Zwecke mischt man dasselbe in feuchtem Zustande mit einem geeigneten, chemisch unwirksamen Stoff und presst das Gemisch in irgend eine Form, Ziegel u. s. w., lässt zunächst bei Luftzug und dann unter Abwärme vollständig trocknen. Als unwirksamen Körper kann man weissen Sand, gepulverten Sandstein, mit einem Worte solche Kieselsäure, welche unter den Bedingungen des Verfahrens keine Silicate bildet, anwenden, da diese Reaction die Mitwirkung von Wasserdampf bei Rothglut erfordert. Die so getrockneten Ziegel werden in einen Apparat eingebracht, welcher die Form einer Gasretorte besitzen kann und durch abnehmbare Thüren verschliessbar ist. Der Apparat wird bis zur beginnenden Rothglut oder auch etwas höher erhitzt. Er nimmt das vom Gasometer kommende Schwefligsäuregas an seinem vorderen Theile unter einem durchlochten Doppelboden auf, über welchem die getrockneten Ziegel gelagert sind. Am hinteren Theile des Apparates führt ein Verbindungsrohr die entweichenden Producte in die Bonbons, in denen sie gelöst werden, oder in besondere Apparate, in denen Chlor oder Chlorwasserstoffverbindungen gebildet werden:



$$2NaCl + SO_2 + O_2 = Na_2SO_4 + Cl_2,$$



$$2NaCl + SO_2 + O + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Der erforderliche Sauerstoff (Luft) wird unter Anwendung eines Aspirators geliefert, dessen Wirkung gleichzeitig die Einführung des Schwefligsäuregases unter den durchlochten Boden vermittelt. Sobald die Chlor- bez. Salzsäureentwickelung aufhört, schliesst man das Ableitungsrohr und geht zur Entfernung der gefritteten, aus Natriumsulfat und Kieselsäure bestehenden Massen über, welche man in einen Kühlraum fallen lässt. Hierauf beginnt man mit der neuen Beschickung. Die zur Ausführung der ersten Reaction erforderliche Luft trocknet man, indem man sie über den für die unten beschriebene Reaction zu hydratisirenden Kalk leitet. Für die zweite Reaction ist diese Trocknung nicht erforderlich, da man bei derselben die Luft und die Schwefligsäure mit einem Dampfstrom gemeinschaftlich unter dem durchlochten Boden eintreten lässt. Das erhaltene Natriumsulfat löst man in Wasser auf. — In einer Reihe von mit mechanischen Rührwerken versehenen Bottichen trägt man, unter Hinzufügung der zur Erleichterung der Reaction erforderlichen Wassermenge, dreibasisch phosphorsauren Kalk in Pulverform ein. Die

mit einander verbundenen Rührwerke werden in Thätigkeit gesetzt, und dann lässt man Schwefligsäuregas in die Masse eintreten, bis die schweflige Säure nicht mehr absorbirt wird, wodurch eine Umsetzung nach folgender Gleichung eingetreten ist:



$$Ca_3(PO_4)_2 + 2SO_2 + 2H_2O = CaH_4(PO_4)_2 + 2CaSO_3.$$

Hierauf lässt man vermittels eines Ausflusshahnes die Flüssigkeit in einen Behälter abfliessen, in welchem sich das gebildete Kalksulfit niedersetzt. Die überstehende klare Lösung von löslichem Phosphat wird in einen Zersetzungsbehälter abgezogen. Das Kalksulfit dient, nachdem es ausgewaschen, abtropfen gelassen und an der Luft getrocknet ist, neben dem wie angegeben erhaltenen Kalksulfat in unbegrenztem Maasse zu dem oben beschriebenen Verfahren zur Darstellung der schwefligen Säure. Die erhaltene Phosphatlösung wird mit der Lösung von Natriumsulfat in äquivalenten Mengen gemischt und die Temperatur entweder durch Hindurchleiten von Wasserdampf oder in anderer Weise bis auf ungefähr 60 bis 75° unter Umrühren der Mischung erhöht. Es bilden sich nach der Gleichung:



$$CaH_4(PO_4)_2 + Na_2SO_4 = 2NaH_2PO_4 + CaSO_4$$

lösliches Natriumphosphat und Kalksulfat, welches letztere nach dem Auswaschen, Abtropfen und Trocknen zurückbleibt und verwendet wird. Die klar abgezogene Phosphatlösung wird mit 3 Aeq. Kalkmilch versetzt, wodurch neben unlöslichem, dreibasisch phosphorsaurem Kalk eine Lösung von Aetznatron entsteht, welche vom Niederschlag klar abgezogen wird. Das Phosphat dient, nachdem es ausgewaschen und getrocknet ist, wieder wie angegeben. — Die Natronlösung gibt schliesslich, mit Kohlensäure im Ueberschuss behandelt, Natriumbicarbonat, aus welchem man auf die übliche Weise alle übrigen Natriumverbindungen erhalten kann. — Die Behandlung des Chlorkaliums ist der des Chlornatriums vollständig gleich.

Elektrolytische Herstellung von Natron, Soda und Chlor s. S. 338, 341, 343, 352, 357.

Zur Darstellung von Alkalisuperoxyd sind nach E. de Haën (D. R. P. Nr. 82 982) bis jetzt salpetersaure Alkalien nicht benutzt worden, weil es noch nicht gelang, Schmelzgefässe herzustellen, welche der Einwirkung der Hitze und des gebildeten Alkalioxyds widerstehen. Zwar kann man die Zersetzung durch Zumischung von Kupferblech, Braunstein und anderen Metalloxyden fördern, jedoch ist das entstandene Alkalioxyd in Folge seiner Mischung mit Metalloxyden (Ozonide) nicht zu dem technisch wichtigen Superoxyd oxydirbar. Angestellte Versuche zeigten noch, dass die Oxyde der Erdalkalien und des Magnesiums den Zweck erreichen lassen, indem sie die Zersetzung der Alkalinitrate befördern und die Oxydation zu Superoxyd nicht hindern. Sie bilden ein Aufnahmemittel für den geschmolzenen Salpeter und das daraus entstehende feuerflüssige Alkalioxyd, geben der zersetzten Masse eine poröse, zur Oxydation geeignete Beschaffenheit und erlauben die Superoxydbildung durch Behandlung mit gereinigter Luft. Die Alkalinitrate werden mit

den hier technisch in Betracht kommenden Oxyden, Kalk oder Magnesia, gemischt, indem man auf 100 Th. Salpeter etwa 70 bis 90 Th. Magnesia bez. Kalk nimmt. In feuerfesten Gefässen steigender Hitze ausgesetzt, beginnt die Masse bei Dunkelrothglut nitrose Gase zu entwickeln, die schliesslich bei Rothglut allmählich durch Sauerstoff und Stickstoff verdrängt werden. Bei heller Rothglut ist die Zersetzung vollendet. Die erhaltene graue poröse Masse wird bei einer zwischen 300 und 500° liegenden Temperatur mit trockener und kohlensäurefreier Luft behandelt, wobei das Alkalioxyd in Superoxyd übergeht. Trägt man nun die gepulverte Masse unter Rühren in kaltes Wasser ein, so erhält man nach Entfernung des unlöslichen Kalks oder der Magnesia eine Superoxydlösung, die direct zum Bleichen verwendet werden kann. Lässt man die Superoxydlösung mit dem Kalk- oder Magnesiumniederschlag unter beständigem Rühren zusammen, so setzt sie sich mit dem Kalk vollständig und mit der Magnesia unvollständig zu Alkalihydrat und Calcium- bez. Magnesiumsuperoxyd um. Es kann jedoch auch die klare Superoxydlösung mit löslichen Calcium-, Strontium- oder Baryumsalzen oder deren Hydraten versetzt werden, wodurch die Erdalkalisuperoxydhydrate unlöslich ausfallen.

Ammonin hatte nach B. Fischer folgende proc. Zusammensetzung:

Feuchtigkeit	3,92
Kieselsäure	25,95
Calciumoxyd	23,22
Natriumcarbonat	18,75
Thonerde und Eisenoxyd	8,70
Magnesiumoxyd	4,24
Schwefelsäure	1,17
Chlor	5,99
Calciumsulfid	2,20
Nicht bestimmt	5,86

Ammoniakverbindungen waren nicht nachweisbar. (Ueber den Ammoninschwindel vgl. J. 1890, 489; 1891, 368.)

Polysulfin derselben Firma v. Kalkstein, richtiger Gebr. v. Schenk, bespricht Kissling (Dingl. 1895, Heft 7). J. Brand gibt folgende Zusammensetzung desselben an: 24,3 Proc. Wasser, 72,46 Proc. Natriumcarbonat, 0,84 Proc. freien Schwefel, 1,29 Proc. Gesammtschwefel und verschiedene Verunreinigungen, und bezeichnet es als unreine, etwas freien Schwefel enthaltende Soda, die mit Hilfe einer wenig reellen Reclame um den dreifachen Preis feilgeboten wird. H. Kreis fand ebenfalls 26,9 Proc. Wasser, 70,5 Proc. Natriumcarbonat, 0,55 Proc. Natriumchlorid, 0,59 Proc. gebundenen und 0,85 Proc. freien Schwefel.

Demgegenüber behaupten Dr. A. Dankelmann (Chemzg. 1894, 332) und Dr. Ferd. v. Freilitsch (Wick's Gewerbez. 59, 88) unter Anführung von allerhand chemischen Notizen, die augenscheinlich den Eindruck der Wissenschaftlichkeit machen sollen, aber denjenigen der Unwissenschaftlichkeit hinterlassen, das Polysulfin sei ein mit Natriumcarbonat „verbundenes" Gemisch von Polysulfiden der Alkalien, während laut späterer Angabe der Firma M. v. Kalkstein

(Chemzg. 1894, 2066) die Oxydationsproducte der Polysulfide des Calciums im Polysulfin vorhanden sind. Es wird auch ergötzlicher Weise gesagt, die ausgezeichneten Eigenschaften des keines wissenschaftlichen Deckmantels bedürfenden Polysulfins hätten Veranlassung zu seiner Darstellung gegeben, ganz abgesehen von den Bedenken, die „sich vom theoretischen Standpunkte möglicher Weise ergeben“ könnten. Trotzdem wird von den begutachtenden Chemikern eine Theorie über die Wirkung des Polysulfins aufgestellt; es wird nämlich gesagt, „dasselbe verseife die der Stofffaser anhaftenden Fettstoffe nicht direct auf der Faser und erzeuge so eine auf derselben haftende, schwer zu entfernende Schmiere, sondern es löse die Fette von der Faser und suspendire dieselben emulsionsartig.“ Dr. v. Freilitsch sagt: Das Polysulfin hat „die Eigenschaft, die Alkalität des Kaliums und Natriums herunter zu ziehen und dadurch eine directe Verseifung der an der Stofffaser anhaftenden Fette und Schmutztheile so zu verhindern, dass sich die sonst halb verseifte Schmiere nicht mehr an der Stofffaser festsetzen kann und unlösliche Seifen bildet.“ Von irgend welchen bestimmten analytischen Daten findet man in den Auslassungen der Firma M. v. Kalkstein und ihrer Gewährsmänner natürlich keine Spur.

Alkalimetrie. Bemerkungen von F. Scheiding (Z. angew. 1895, 79) und P. Dobriner (Z. angew. 1895, 259).

Chemische Fabriken Englands behandelt der 30. Jahresbericht des Oberinspectors A. E. Fletcher. Auf einige statistische Angaben nach Uebersetzung von K. Jurisch (Chem. Ind. 1895, 95) sei verwiesen.

Der Gehalt der Schornsteingase und anderer Gase, welche in die Atmosphäre entweichen, an freien Säuren oder Chlor vermindert sich beständig. In folgender Tabelle sind die Beobachtungsresultate zusammengestellt, und zwar sind dabei die Angaben aus Grains im Cubikfuss auf Gramm in Cubikmeter umgerechnet worden (1 grain im Cubikfuss = 2,2885 g im cbm):

Gramm in cbm:	In England, Wales und Irland			In Schottland
	1891	1892	1893	1893
HCl in Kamingasen	0,185	0,213	0,206	0,247
Hiernach entgehen der Condensation Procent der erzeugten Menge HCl	2,182	1,937	1,716	3,32
Freie Säure in den Austrittsgasen der Schwefelsäuresysteme, gerechnet als SO_3	3,021	2,938	3,021	4,005
Freie Säure in Kamingasen überhaupt, gerechnet als SO_3 . .	1,602	1,758	1,671	1,510
Freie Säure in den Gasen aus Düngerfabriken, gerechnet als SO_3	0,746	0,622	0,682	0,499

Das Gesetz von 1881 schreibt vor, dass nicht mehr als höchstens 5 Proc. der erzeugten Salzsäure entweichen dürfen, und dass die entweichenden Gase soweit verdünnt sein müssen, dass sie nicht mehr als höchstens 0,4577 g HCl im cbm (0,2 grains im Cubikfuss) enthalten.

Das Gesetz von 1881 schreibt ferner vor, dass die Gase, welche aus Schwefelsäuresystemen in die Luft entweichen, nicht mehr freie Säure enthalten dürfen, als 9,154 g SO_3 im cbm (4 grains im Cubikfuss) entspricht. Der durch-

schnittliche Betrag in 1893 war nur 3,021 g SO_3 im cbm, oder ungefähr $^1/_3$ der erlaubten Menge.

In Düngerfabriken entstehen lästige Gase durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf gemahlenes mineralisches Phosphat. Diese Gase enthalten Fluorwasserstoff und gingen früher frei in die Luft. Jetzt werden sie condensirt. Der 1893 im Durchschnitt gefundene Gehalt der abziehenden Gase an freier Säure entsprechend 0,682 g SO_3 im cbm entspricht ungefähr 5,5 Proc. der Gesammtmenge, so dass 94,5 Proc. der letzteren condensirt wird.

An Codensationsthürmen für Salzsäure wird ein Vertheilungsapparat vorgeschlagen, um den Zufluss des Wassers möglichst gleichmässig zu machen oder nach Wunsch regeln zu können. Das Empfangsgefäss für Wasser über dem Thurm hat eine Reihe verschieden hoch angebrachter Ausflussöffnungen, so dass man den Zufluss so einstellen kann, dass eben nur aus einer bestimmten Anzahl Oeffnungen von unten an gerechnet Wasser ausfliesst. Diese Einrichtung wurde in der Muspratt'schen Fabrik in Widnes bereits 1880 und 1881 benutzt.

An Sulfatöfen kann man das Entweichen saurer Dämpfe an der Arbeitsstelle immer noch nicht ganz vermeiden. Durch Einführung der Kühlkammern unter dem Bett des Sulfatofens, in welchen das calcinirte Sulfat etwa 30 bis 60 Minuten verbleibt, um die Dämpfe abziehen zu lassen, und durch besondere Abzüge, hat man zwar die Belästigung der Arbeiter bedeutend gemässigt, indessen stösst das Sulfat beim Herausschaufeln aus der Kühlkammer doch immer noch Dämpfe aus. Um auch diesen Uebelstand zu beseitigen, wird vorgeschlagen, eiserne Wagen in die Kühlkammern zu schieben, welche das Sulfat aufnehmen. Das Sulfat erkaltet dann in den Wagen und kann, ohne dass ein Aufrühren nöthig ist, hervorgezogen und nach dem Stapelplatz geschafft werden.

In den Chlorkalkkammern benutzt man Kalkzerstäuber, um das überschüssige Chlorgas zu beseitigen, ehe man die Kammern öffnet. Die Kammergase, welche dann in die Atmosphäre treten, enthalten gewöhnlich weniger als 6,8655 g Cl im cbm (3 grains im Cubikfuss), oder können wenigstens leicht unter dieser Grenze gehalten werden.

Das Tagewasser von alten Sodarückständen fährt fort, die benachbarten Wasserläufe zu verunreinigen.

Der Chance-Claus-Process findet immer weitere Verbreitung und ist durch Dichtstellen aller Hähne, Röhren und Apparate so weit vervollkommnet worden, dass durch Schwefelwasserstoffgas keine Belästigungen mehr vorkommen. Man gewinnt etwa 85 Proc. des in den Sodarückständen enthaltenen Schwefels. Die übrigen 15 Proc. finden sich in den Endgasen in Form von H_2S und SO_2. Diese Endgase gehen durch heisse Feuerzüge, so dass nur SO_2 entweicht. Den Rückstand von Calciumcarbonat hat man jetzt in Oldbury erfolgreich auf Cement zu verarbeiten begonnen.

Das venetianische Roth stellte man früher durch Calciniren von Eisensulfat dar, indem man die dabei entstehenden Gase (Schwefelsäure und schweflige Säure) in die Luft entweichen liess. A. E. Fletscher hat vorgeschlagen, diese Gase in einem mit Eisenabfällen gefüllten Thurm zu absorbiren, um dadurch Eisensulfat zu gewinnen, welches wieder zur Fabrikation dient. An die Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid hat man vielleicht noch nicht gedacht.

Der Schlamm aus alten Schwefelsäurekammern, welcher wesentlich aus Bleisulfat besteht, wurde bisher auf Blei verhüttet, indem man die dabei entweichenden Gase in die Atmosphäre treten liess. Jetzt werden die Gase in Koksthürmen gewaschen, bis sie nur noch 1,14425 g SO_3 im cbm enthalten, d. h. so viel, wie Verbrennungsgase von gewöhnlicher Steinkohle. Ob Glasfabriken, welche Sulfat verarbeiten, ebenso verfahren, ist nicht erwähnt.

Die Arsenikhütten in Cornwall und Devonshire, d. h. diejenigen, welche arsenige Säure durch Rösten von Arsenikkies ($FeAs + FeS_2$) darstellen, hatten bisher nur unvollkommene Giftfänge. In einem Falle fand man in den Kamingasen 16,935 g As_2O_3 im cbm, welche in der Nachbarschaft der Hütte in Form von

weissen Flocken beständig zu Boden sank. Häufig wurde Vieh dadurch getödtet, dass es Gras unter dem Winde von einer Arsenhütte frass.

Jetzt hat man Trockenfilter eingeführt, bestehend aus dichtem Reisig, welches auf Roststäben über einer Grube ruht. Indem man das Reisig lockert oder die Roststäbe schüttelt, fällt das angesetzte Arsenik in die Grube. Indessen werden die Reisigzweige rasch zerstört, und man sucht nach einem geeigneteren Material. Durch ein solches Filter kann man den Arsengehalt der abziehenden Gase auf 0,23 g As_2O_3 im cbm herabdrücken.

In anderen Arsenfabriken, in welchen man arsenige Säure durch Salpetersäure zu Arsensäure oxydirt, fängt man die entweichenden nitrosen Dämpfe mittels Schwefelsäure auf. Die nitrose Säure wird in Schwefelsäurefabriken verarbeitet.

Von den Zinkhütten geht die schweflige Säure noch in die Luft. Die weissen Zinkoxyddämpfe werden jetzt durch weite Flugstaubkanäle zum grössten Theil aufgefangen. Auch hierzu werden Trockenfilter vorgeschlagen.

Den grössten Raum des Berichtes nimmt die Beschreibung der Theerdestillation ein. Hauptsächlich handelte es sich um die Beseitigung des Gasrückstandes aus dem Condensator. Dieses Gas enthält neben atmosphärischer Luft Schwefelwasserstoff und riechende Kohlenwasserstoffe, welche sich bei der Temperatur in den Kühlschlangen nicht verdichten. Man leitet diese Gase jetzt in irgend eine Feuerung und hat dabei, um ein Zurückschlagen der Flamme und Explosion zu verhüten, folgende Einrichtung getroffen. Die Zuleitungsröhre verengt sich von etwa 5 cm auf 2 cm Durchmesser und geht durch eine Oeffnung im Mauerwerk frei in die Flamme des Herdes. Hierdurch wird die Geschwindigkeit des ausströmenden Gases bedeutend vergrössert und zugleich wird die Röhre gekühlt durch die rings herum gleichzeitig einströmende Luft.

Die allgemeine Lage der chemischen Industrie Englands wird wesentlich beeinflusst durch das Aufblühen der Ammoniaksodafabrikation und das Verhalten der United Alkali-Company. Die Gesammtmenge Soda, welche fabricirt wird, ist in stetiger Abnahme begriffen, dagegen wächst die Menge Soda, welche nach dem Ammoniakverfahren dargestellt wird. Folgende Tabelle, aus früheren Berichten ergänzt, zeigt die Mengen Kochsalz, welche zu Soda verarbeitet wurden, in englischen Tonnen:

Jahr	Im Leblanc-Process	Im Ammoniak-Process	Im Ganzen
	T	T	T
1884	578 874	89 759	668 633
1885	598 096	115 032	713 128
1886	584 323	137 220	721 543
1887	577 381	158 636	736 017
1888	590 312	212 181	802 493
1889	584 203	219 279	803 482
1890	602 769	252 260	855 029
1891	567 863	278 528	846 391
1892	519 593	304 897	824 490
1893	467 562	349 609	817 171

Hierbei ist zu bemerken, dass im Leblancprocess das zur Verarbeitung genommene Salz fast vollständig in Soda übergeführt wird, im Ammoniakprocess dagegen kaum zu zwei Dritteln. Wenn man die Ueberschrift im Bericht: „Salt decomposed" wörtlich nähme, so wären die Zahlen für beide Processe nahezu gleichbedeutend. Die Ammoniaksodafabrikanten hätten in diesem Falle die wirklich in Soda umgewandelten Salzmengen aus der erzeugten Soda berechnet, und zwar wahrscheinlich als wasserfreies Chlornatrium. Um die Sodaproduction aus der Tabelle zu berechnen, hätte man von den Salzmengen, die im Leblanc-Process verarbeitet worden sind, da man nur Sudsalz verwendet, etwa 9 Proc. für Wasser und etwa 4 Proc. für Verluste in Abzug zu bringen, von den im Ammoniak-Process verarbeiteten aber direct das Aequivalent in Na_2CO_3 zu nehmen und beide Zahlenreihen zu addiren.

Da die Versuche, in Verbindung mit der Ammoniaksodafabrikation auch Chlor darzustellen, noch keinen Erfolg aufweisen, so hat die Leblanc-Industrie noch Entwicklungsraum vor sich. Thatsächlich sind während des Jahres 1893 noch 5 neue Leblanc-Sodafabriken in Betrieb gesetzt worden. Dafür hat die United Alkali Company ihre grosse Fabrik in Flint, Nordwales (früher Muspratt Brothers & Huntley), jetzt still gestellt.

Ueber den neuen Sodaprocess von F. Gossage in Widnes sind noch keine Betriebsresultate bekannt geworden.

Der Chance-Claus-Process findet so gute Anwendung, dass man hofft, bald die Gesammtmenge aller Sodarückstände danach zu verarbeiten. Im Jahre 1893 gewann man durch diesen Process 35000 t Schwefel gegen 31350 t im Jahre 1892.

Im Jahre 1891 fabricirte man mehr als 150000 t Chlorkalk, überwiegend nach dem Weldon'schen Verfahren, nur eine kleine Menge nach dem Hurter-Deacon'schen. Die Versuche, Chlor mit Hilfe von Salpetersäure darzustellen, sind sämmtlich fehlgeschlagen.

Der Bedarf an rauchschwachem Schiesspulver hat die Nachfrage nach starker Salpetersäure sehr gesteigert, so dass jetzt bedeutende Mengen derselben dargestellt werden. Das Verfahren von Guttmann scheint noch überflügelt zu werden durch die continuirliche Destillation von Manning Prentice. Derselbe stellt aus einer Retorte mit Abtheilungen Salpetersäure von 1,500 spec. Gewicht, blass strohgelber Farbe und mit weniger als 1 Proc. N_2O_4 continuirlich dar. Sein Kohlenverbrauch stellt sich auf 18 Proc. der erzeugten Salpetersäure.

An Ammoniumsulfat wurden während der drei letzten Jahre folgende Mengen gewonnen:

Englische Tonnen aus:	1891	1892	1893
Leuchtgasanstalten	107950	110748	112179
Hochöfen	6290	11000	8833
Bituminösem Schiefer	26600	23105	28485
Kokereien und Verkohlungsanstalten	2766	4973	3265
Im Ganzen	143606	149826	152762

Nach dem amtlichen Bericht des Generalinspectors der Alkalifabriken für 1894 wurde die Sodafabrikation durch theure Kohlen und verminderte Nachfrage ungünstig beeinflusst. Das Ammoniakverfahren hat sich weiter ausgedehnt, während die Erzeugung von Leblanc-Soda gegenüber dem Vorjahr zurückgegangen ist. Folgende Mengen (Tonnen) Kochsalz wurden verarbeitet:

	1894	1893	1892
Nach dem Leblanc-Verfahren	434298	467562	519593
„ „ Ammoniak- „	361603	349609	304897
zusammen	795901	817171	824490

Den Ammoniaksodafabriken ist es noch immer nicht gelungen, das sich aus dem Kochsalz entwickelnde Chlor in grösserem Maassstabe nutzbar zu machen, weshalb die Leblanc-Sodafabriken den Wettbewerb noch immer ertragen können.

Ueber die elektrolytischen Verfahren zur Zersetzung von Kochsalz sagt der Bericht, dass bei sämmtlichen bis jetzt bekannten Verfahren nur ein geringer Bruchtheil der verwendeten Kraft nutzbar wird, da die verschiedenen Uebergangsstufen die Quelle grosser Verluste sind. Soweit Wasserkräfte nicht zu Gebote stehen und die Elektricität mit Dampf erzeugt werden muss, seien die bisherigen chemischen Verfahren nicht ernstlich bedroht. Drei verschiedene elektrische Verfahren werden im Grossbetrieb versuchsweise angewendet, die von Castner, Vautin und Holland-Richardson. Castner verwendet kein Diaphragma zur Trennung des Natriums von der Salzlauge, sondern benutzt als Kathode eine dünne Schicht Quecksilber, welche das sich bildende Natrium aufnimmt und in eine andere Abtheilung fliesst. Hier kommt das Quecksilber in Berührung mit Wasser und gibt an dasselbe das aufgenommene Natrium als

Natronhydrat ab. Das Quecksilber kann daher immer wieder verwendet werden, da jedoch im Vergleich zu der gewonnenen Menge Natron sehr viel davon angewendet werden muss, befürchtet der Generalinspector, dass sich ein empfindlicher Quecksilberverlust nicht vermeiden lässt (vergl. S. 339).

Das Verfahren von Vautin wurde in der Sodafabrik von Harrison Blair & Co. in Kearsley versucht. Vautin benutzt geschmolzenes Salz, welches auf als Kathode verwendetem flüssigen Blei liegt, als Anode dient ein im Salz liegender Kohlenstab. Das Blei bildet mit dem entstehenden Natrium ein Amalgam, das von Zeit zu Zeit entfernt und weiter verarbeitet wird. Das sich entwickelnde Chlor wird in die Kammern für Herstellung von Chlorkalk geleitet. Gegenwärtig sind die Versuche mit diesem Verfahren eingestellt. (Vgl. S. 342.)

Bei dem Verfahren von Holland-Richardson befindet sich eine Kathode aus Eisen am Boden eines Troges mit Kochsalzlösung. Die sich bildende Natronlauge fliesst ab und wird durch Kochen eingedickt und gleichzeitig von unzersetztem Kochsalz befreit. Die Electro Chemical Company errichtet in St. Helen's, Lancashire, eine Anlage zur Umsetzung von wöchentlich 50 bis 60 t Kochsalz in kaustische Soda und Chlorkalk nach diesem Verfahren.

Brunner Mond & Cp., die grossen englischen Sodafabrikanten nach dem Ammoniakverfahren, beabsichtigen zu Tees-side eine grossartige chemische Fabrik zu errichten, in welcher jährlich Salzsoole mit 200 000 t Kochsalzgehalt verarbeitet werden soll. (Papierzg. 1895, 1509.)

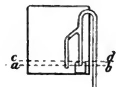
Chlor.

Elektrolytische Herstellung von Chlor und Chlorwasserstoff siehe S. 320, 336, 337, 338, 341, 344, 350, 357, 365.

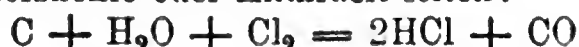
Salzsäurecondensation. Der Lunge-Rohrmann'sche Plattenthurm (vgl. J. 1894, 484) bewährt sich auch nach weiteren Mittheilungen von G. Lasche (Z. angew. 1895, *375).

Wassermesser für Salzsäurecondensationsthürme. Nach G. Schuler (Z. angew. 1895, *373) ist der innere Schenkel des Heberrohrs gegabelt; während der eine Zweig frei aus dem Topf saugt, ist unter den andern ein Näpfchen gestellt, das für ihn ein besonderes Niveau bildet, sowie der Wasserspiegel beim Ablaufen bis zur Linie *c d* (Fig. 117) gefallen ist. Das Niveau im Topf fällt dann, weil in ihn das Wasser aus dem Zuflusshahn zuströmt, langsamer als im Näpfchen, obschon der Heber aus beiden gleich stark saugt. Sowie der Wasserspiegel im Näpfchen bis zur Linie *a b* gefallen ist, läuft der Heber sicher ab, ein Emulsioniren von Luft und Wasser ist ausgeschlossen. Die Einrichtung soll sich sehr gut bewähren.

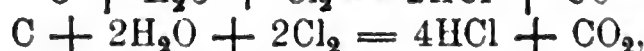
Fig. 117.



Zur Herstellung von Salzsäure will Lorenz (Engl. Pat. 1894, Nr. 25 073) ein Gemisch von Chlor und Wasserdampf über schwach glühenden Koks, Holzkohle oder Anthracit leiten:



$$C + H_2O + Cl_2 = 2HCl + CO$$

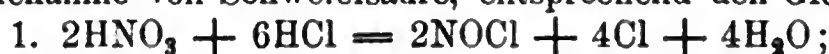


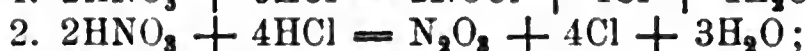
$$C + 2H_2O + 2Cl_2 = 4HCl + CO_2,$$

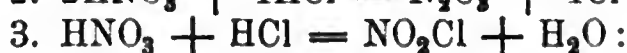
wie bereits S. 320 erwähnt wurde (Z. anorg. 10, 74).

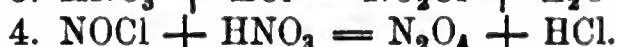
Zur Gewinnung von Chlor aus Gasgemischen, wie sie z. B. durch das Deacon'sche Verfahren gewonnen werden, empfiehlt H. Loesner (D. R. P. Nr. 82437) besonders o-Nitrotoluol. Dasselbe absorbirt schon bei gewöhnlichem Druck Chlor bis zu 11 Proc. und mehr und gibt es bei höherer Temperatur oder Druckverminderung wieder ab. Die Absorptionsfähigkeit kann durch Erhöhung des Druckes sowohl, als durch Erniedrigung der Temperatur bedeutend erhöht werden. Es ist gleichgiltig, ob man chemisch reines Nitrotoluol oder ein Gemenge mit seinen Isomeren anwendet. Ebenso wie Nitrotoluol verhalten sich Nitrobenzol, die Nitroxylole, die Nitrocumole, Chlorbenzol, Brombenzol, die Chlortoluole, Bromtoluole, ferner Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Monochloressigsäureäthylester, flüssige Paraffine, kurz, fast alle flüssigen organischen Körper, welche bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur, sowie bei schwachem Erwärmen von Chlor nicht angegriffen werden. Feste Körper, wie p-Nitrotoluol, Dichlor-, Dibrom-, Trichlor-, Tribrom-Benzole bez. Toluole und andere feste Körper nehmen bei gewöhnlicher Temperatur kein Chlor auf. Um Chlor aus seinen Gemengen mit Gasen zu isoliren, wird das Gasgemenge durch irgend eins der erwähnten Absorptionsmittel zweckmässig unter Kühlung geleitet. Aus den so hergestellten Chlorlösungen gewinnt man durch Erwärmen oder durch Druckverminderung reines Chlorgas, welches comprimirt oder zu sonstigen Zwecken verwendet werden kann.

Zur Herstellung von Chlor verwendet der Verein chemischer Fabriken (D. R. P. Nr. 78348) Salzsäure und Salpetersäure unter Zuhilfenahme von Schwefelsäure, entsprechend den Gleichungen:


1. $2HNO_3 + 6HCl = 2NOCl + 4Cl + 4H_2O$;


2. $2HNO_3 + 4HCl = N_2O_3 + 4Cl + 3H_2O$;


3. $HNO_3 + HCl = NO_2Cl + H_2O$:


4. $NOCl + HNO_3 = N_2O_4 + HCl$.

Welche von diesen Reactionen eintritt, ist abhängig von der Concentration der angewendetten Salpetersäure bez. des Säuregemisches und von dem Flüssigkeitsdruck, der bei der Einwirkung von dem Salzsäuregas überwunden werden muss. Ist dieser Druck gleich Null, so tritt quantitativ Einwirkung ein nach Gleichung 1. Ist dagegen ein Druck zu überwinden, so kommen je nach der Concentration der Salpetersäure bez. des Säuregemisches und je nach der Grösse des Druckes sämmtliche vier Reactionen in wechselndem Verhältniss zu Stande. — Für die Absorption der Salpetrigsäure durch concentrirte Schwefelsäure kommen folgende Reactionen in Betracht:


5. $NOCl + H_2SO_4 = HSO_3NO_2 + HCl$;

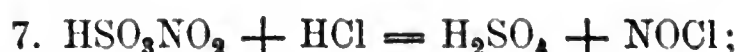

6. $N_2O_3 + 2H_2SO_4 = 2HSO_3NO_2 + H_2O$.

Kam die Umsetzung zwischen Salpetersäure und Salzsäure nach Gleichung 1 zu Stande, so bildet sich die Nitrose nach Gleichung 5. Kam die Umsetzung nach Gleichung 2 zu Stande, so tritt Nitrosebildung ein nach Gleichung 6. N_2O_4 und NO_2Cl gehen unabsorbirt bez. unzerlegt durch concentrirte Schwefelsäure, zum Theil durch Wasser durch.

Tritt also Umsetzung nach Gleichung 3 und 4 ein, so bedingt dies Verluste an Salpetersäure und eine Verunreinigung des erhaltenen Chlorgases mit Stickstoffverbindungen. Leitet man die Umsetzung zwischen Salzsäure und Salpetersäure nach Gleichung 1 und 5, so kann in einem Paar von Umsatzgefässen nur eine Umsetzung in Chlor von 66,6 Proc. der in Reaction getretenen Salzsäure erhalten werden. Will man eine Umsetzung von 98 Proc. erreichen, so sind hierfür vier Paar von Reactionsgefässen erforderlich, in denen sich die Umsetzung der Salzsäure vertheilen muss:

I.	II.	III.	IV.
66 Proc.	22 Proc.	8 Proc.	2 Proc.

Wird dagegen die Umsetzung in Apparaten ausgeführt, in denen das Salzsäuregas einen Druck zu überwinden hat, so tritt eine reine Reaction nach einer der Gleichungen 1 bis 4 nicht mehr ein, sondern es kommen alle vier Reactionen je nach den Umständen in wechselndem Verhältniss zu Stande. — Je mehr Salzsäure sich in einem derartigen Apparat nach Gleichung 2 umsetzt, desto mehr kommt eine Umsetzung von über 66 Proc. in einem Paar von Reactionsgefässen zu Stande. Soll also die schädliche Bildung von NO_2Cl und N_2O_4 vermieden werden, so ist es nöthig, bestimmte Bedingungen bei der Construction der Apparate und bestimmte Concentrationsverhältnisse einzuhalten. Führt man einem Apparat, in dem die Umsetzung nach Gleichung 1 verläuft, Salzsäure und Salpetersäure in entsprechendem Verhältniss zu, so müsste die ausgenutzte Säure frei von Stickstoffverbindungen ablaufen. Dies ist nicht der Fall. Die ablaufende Säure hält erhebliche Mengen Stickstoffverbindungen in der Oxydationsstufe der salpetrigen Säure in Lösung. — Bei der bei dem Verfahren sich ergebenden Zusammensetzung des Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure ist die ablaufende ausgenutzte Säure im Stande, bei weiterer Einwirkung von Salzsäuregas auf dieselbe bis zu 5 Proc. ihres Gewichtes an Salzsäuregas aufzunehmen. Erwärmt man ein derartiges Säuregemisch, so entweicht stürmisch Salzsäuregas und ist ersteres nach sehr kurzer Zeit frei von Stickstoffverbindungen; es bleibt beim Erwärmen auf etwa 130° nur eine geringe Menge Salzsäure in derselben gelöst. Um deshalb in Umsetzungsapparaten, in denen das Salzsäuregas einen Druck nicht zu überwinden hat, die ausgenutzte ablaufende Säure frei von Stickstoffverbindungen zu erhalten, ist es nöthig, die ablaufende Säure mit Salzsäuregas zu sättigen und dieselbe dann zu erhitzen. Hat concentrirte Schwefelsäure eine bestimmte Menge NOCl zerlegt, d. h. enthält dieselbe eine bestimmte Menge HSO_3NO_2, so wirkt Salzsäuregas auf derartige Säure ein nach der Gleichung:



$$7.\ HSO_3NO_2 + HCl = H_2SO_4 + NOCl;$$

es findet also Umkehr der Reaction nach Gleichung 5 statt. Diese Einwirkung ist um so energischer, je unverdünnter das Salzsäuregas ist. Soll also eine möglichst vollkommene Zerlegung des gebildeten NOCl neben möglichst hoher Concentration an HSO_3NO_2 in den Schwefelsäure-

Reactionsgefässen erreicht werden, so ist es nöthig, die Salpetersäure-Reactionsgefässe mit den Schwefelsäure-Reactionsgefässen so zu schalten, dass die an Salzsäure reichsten Reactionsgase mit der an HSO_3NO_2 ärmsten Schwefelsäure zusammentreffen und umgekehrt. — Auf Grund dieser Beobachtungen wurde nun folgendes Verfahren durchgeführt. Die Umsetzung zwischen Salzsäure und Salpetersäure wird in Apparaten ausgeführt, in denen ein Flüssigkeitsdruck nicht zu überwinden ist, weil nur in dieser Form eine reine Reaction, und zwar nach Gleichung 1, ohne schädliche Bildung von NO_2Cl und N_2O_4 erhalten wird, wie oben beschrieben. Die Salpetersäure kommt in Form eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure zur Anwendung, dessen Zusammensetzung bedingt wird durch die Zusammensetzung der Nitrose, aus der die salpetrige Säure zu Salpetersäure regenerirt wurde. In Fig. 118 sind A_1 bis A_5 in Thon- oder Steinconstruction ausgeführte Thurmapparate, die übereinander angeordnet und mit Brocken eines porösen, säurebeständigen Materials gefüllt sind. Die Apparatenreihe dient zur Umsetzung zwischen Salzsäure und Salpetersäure. Bei A_5 oben tritt Mischsäure in geregeltem Strahl ein, der über die Querschnitte der einzelnen Apparate vertheilt wird und die Apparatenreihe in der Richtung der Pfeile durchströmt. B_1 bis B_5 ist eine in Blei ausgeführte Apparatenreihe von gleicher Construction und gleicher Anordnung wie die vorige. Dieselbe wird durchströmt von einem geregelten Strahl concentrirter Schwefelsäure und dient zur Zerlegung der in den entsprechenden A-Abtheilungen gebildeten NOCl.

Fig. 118.

Die Apparatenreihe C_1 bis C_5 (Regenerationsapparat), von gleicher Construction und Anordnung wie die vorigen und in Thon ausgeführt, dient zur Oxydation der bei der Umsetzung gebildeten salpetrigen Säure zu Salpetersäure. Dieselbe wird von Wasser in geregeltem Strahl durchströmt. Bei A_1 unten tritt Salzsäuregas vom Sulfatofen ein, durchströmt die Apparatenreihe A und B in der Richtung der Pfeile, sich hierbei mit der Salpetersäure der A-Apparate und mit der Schwefelsäure der B-Apparate nach den Gleichungen 1 und 5 umsetzend. Durch die Schaltung der A-Apparate mit den B-Apparaten

wird erreicht, dass die an Salzsäure reichsten Reactionsgase mit der an HSO_3NO_2 ärmsten Schwefelsäure zusammentreffen, und umgekehrt. A_1 ist mit A_2 direct verbunden. Es wird hierdurch erreicht, dass die aus A_2 nach A_1 fliessende ausgenutzte Mischsäure sich in A_1 mit Salzsäuregas sättigt. B_1 ist mit B_5 direct verbunden, so dass das in B_1 nicht zerlegte NOCl in B_5 mit frischer concentrirter Schwefelsäure zusammentrifft und sich mit dieser umsetzt. Aus B_5 tritt das erhaltene Chlorgas in Apparat D, der mit Wasser gespeist ist, von dem der unzerlegte Rest des Salzsäuregases zurückgehalten wird. Aus A_1 läuft die ausgenutzte Mischsäure gesättigt mit Salzsäuregas und verunreinigt mit Stickstoffverbindungen ab. Dieselbe tritt in das geschlossene Gefäss F, in dem sie erwärmt wird. Es entweichen hierbei Salzsäuregas und die sämmtlichen Stickstoffverbindungen. Das Gasgemenge wird in das Zuleitungsrohr für Salzsäuregas geführt und gelangt so in die Apparatenreihe A und B wieder zurück. Aus Apparat F läuft nahezu reine verdünnte Schwefelsäure frei von Salpetersäure ab. Aus B_1 gelangt die mit HSO_3NO_2 gesättigte Schwefelsäure in das geschlossene Gefäss E und trifft hier mit der in den C-(Regenerations-)Apparaten regenerirten verdünnten Salpetersäure zusammen. Mit dem Wasser der letzteren zerlegt sich die HSO_3NO_2 in H_2SO_4 und N_2O_3. Letztere wird nach dem Apparat C_1 geleitet, in welchen auch von unten atmosphärische Luft eintritt. Unter Einwirkung des Sauerstoffs der Luft und des bei C_5 zugeführten Wassers wird die salpetrige Säure zu Salpetersäure regenerirt. Der Zufluss des Wassers bei C_5 muss so geregelt werden, dass auf rund 63 Th. H_2SO_4, die in Apparat E gelangen, 27 Th. Wasser in denselben kommen. Zum Mischen der Flüssigkeit in E dient ein Luftstrom. Zum Austreiben der letzten Reste N_2O_3 ist Erwärmen erforderlich. Durch diese Anordnung der Apparate wird erreicht: 1. dass die drei Flüssigkeitsstrahlen, Mischsäure, Schwefelsäure und Wasser, nur einmal zu regeln sind; 2. dass die Flüssigkeiten nur einmal zu heben sind, und zwar die Mischsäure in der bequemsten Form. Hat dieselbe einen A-Apparat passirt, so entsteht aus ihr eine dem Königswasser ähnlich wirkende Flüssigkeit, deren Heben grosse Schwierigkeiten und Verluste an Salpetersäure bedingen würde; 3. sämmtliche Flüssigkeiten durchströmen den Apparat geschlossen, in Folge dessen Salpetersäureverluste nicht eintreten können; 4. es wird selbstthätig in dem Apparat E eine Mischsäure erhalten, die in ihrer Zusammensetzung genau der Nitrose entsprechen muss, aus der sie entstanden ist; 5. dadurch, dass die Nitrose mit verdünnter Salpetersäure zerlegt wird, wird erreicht, dass für die Zerlegung der Nitrose und die Herstellung der Mischsäure aus derselben das Minimum von Wasser erforderlich ist. — Das gleiche Resultat wie durch Apparat F lässt sich erreichen, wenn dem Apparat A_1 Wärme zugeführt wird, indem man z. B. das Salzsäuregas erhitzt. Apparat A_1 kann mit A_2, ebenso die C-Apparate zu einem Apparate zusammengezogen werden. Sulfatofengas ergibt mit Luft verdünntes Chlor. Aus unverdünntem Salzsäuregas wird unverdünntes Chlorgas erhalten. Das

Salzsäuregas kann z. B. erzeugt werden aus flüssiger Salzsäure unter Vermittelung von concentrirter Schwefelsäure. Zur Entwickelung eines derartigen Gasstromes kann ein dem Apparat *F* ähnlich construirter Apparat dienen. In denselben würden Salzsäure und Schwefelsäure in geregeltem Strom einfliessen, wobei Salzsäuregas in geregeltem Strom entweicht. Aus demselben würde, wenn die Temperatur der Flüssigkeit auf etwa 130° erhalten wird, verdünnte Schwefelsäure nahezu salzsäurefrei abfliessen.

Chlordarstellung aus Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure von Wallis Chlorine Syndicate (D. R. P. Nr. 84 238). Beim Arbeiten nach Patent 71 095 (vgl. J. 1893, 415) hat es sich herausgestellt, dass die aus dem Zersetzer abgehenden Gase solche Mengen der Rohstoffe enthalten, dass die Abscheidung derselben durch Condensation in einem Kühlsystem vor dem Eintritt in den Schwefelsäurethurm grossen Vortheil für die Entlastung des Thurmes bietet; ein weiterer Vortheil wird durch die Condensation erreicht, wenn die gebildete Flüssigkeit unmittelbar in das Zersetzungsgefäss zurückfliesst. Die Speisung des Zersetzers mit den drei Säuren erfolgt durch automatisch wirkende Schöpfgefässe, ebenso wie die des Schwefelsäurethurmes und des Waschthurmes, und hierdurch wird eine constante Waschwassermenge von so gleichmässigem Salzsäuregehalt erzielt, dass sie ohne Weiteres in den Zersetzer zurückgeleitet und bei der automatischen Speisung desselben mit Sicherheit in Rechnung gezogen werden kann. Unter Umständen kann eine Vorwärmung der zur Verwendung kommenden kalten Säuren, d. h. der Salz- und Salpetersäure, durch ihre Leitung durch den Kühlthurm und Wärmeaustausch mit den entgegenziehenden Gasen erreicht werden. Es wird demgemäss bei der Ausführung des Verfahrens in einen Zersetzer die Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure in den bestimmten Verhältnissen eingeführt. Oberhalb des Zersetzers wird ein Kühlsystem angebracht, zweckmässig in Form eines Thurmes mit anschliessenden, senkrecht gestellten Schlangenröhren, an deren unteren Scheidepunkten Auslässe in das gemeinsame Rücklaufrohr zu dem Zersetzer angebracht sind. Aus diesem Kühlsystem kommt das von den Hauptmengen der mitgerissenen, unzersetzten Säuren befreite Gasgemisch in den Schwefelsäurethurm und von diesem in den Waschthurm. Auch an dem letzteren wird zweckmässig eine Rückleitung zu dem Zersetzer angebracht, da auf diese Weise die sämmtlichen nicht zur Bildung von Chlor verwendeten Rohproducte in den Zersetzer zurückgeführt werden und dadurch eine automatische Speisung desselben ermöglicht wird.

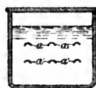
Zur Herstellung von Chlor aus Salzsäure und Salpetersäure empfiehlt J. B. Hilliard (D. R. P. Nr. 83 288) folgendes Verfahren. Durch den zur Aufnahme der Flüssigkeit dienenden Behälter laufen schräg angeordnete Rinnen aa^1 (Fig. 119 u. 120 S. 438), deren untere Enden mit der Gaszufuhrleitung bb^1, die oberen dagegen mit der Gasabfuhrleitung cc^1 verbunden sind. Beispielsweise wird das

von der Leitung *b* kommende Gas mittels der Rinne *a* durch die Flüssigkeit hindurchgeführt, ohne sich jedoch mit dem in dem anderen Satz Kanälen bez. Rinnen a^1 befindlichen verschiedenartigen Gas vermischen

Fig. 119.



Fig. 120.



zu können; jedes Gas wird dann von der eigenen Leitung *c* bez. c^1 abgeführt. — Bei Ausführung in der Praxis wird das Chlorwasserstoffgas durch den einen Satz Kanäle und gleichzeitig Luft bez. Sauerstoff durch den anderen Satz hindurchgeführt und so die zur Ueberführung der salpetrigen Säure in Salpetersäure nöthige Menge Sauerstoff der Säure zugeführt. Da sich Chlorwasserstoffgas und Luft bez. Sauerstoff in dem Behälter nicht berühren, so kann das hergestellte Chlor unmittelbar zum Weiterverbrauch von dem Apparat abgeführt werden, ohne dass dasselbe in einer Weise durch die Luft verdünnt worden wäre, während letztere nach Abgabe eines Theils ihres Sauerstoffs durch die eigene Leitung abgeführt wird.

Darstellung von Chlor aus Salzsäure mittels Salpetersäure untersuchten G. Lunge und H. Pelet (Z. angew. 1895, 3). Die Verfahren sind sämmtlich auf Reactionen gestützt, welche im Königswasser auftreten. Bei folgenden Versuchen wurden concentrirte reine Salzsäure und concentrirte reine Salpetersäure in solchem Verhältnisse angewendet, dass genau 3 Mol. HCl auf 1 Mol. HNO_3 kamen. Nach der seit Goldschmidt's Arbeit für richtig anzunehmenden Gleichung



$$3HCl + HNO_3 = H_2O + NOCl + Cl_2$$

hätte man in den Vorlagen gerade $^2/_3$ des Chlors frei und $^1/_3$ des Chlors als Salzsäure finden sollen (herrührend von der Reaction $SO_4H_2 + NOCl = SO_2(OH)(ONO) + HCl$), und ferner gerade 1 Mol. Nitrosylschwefelsäure auf 1 Mol. HCl. (Der Uebersichtlichkeit wegen wird die in den Vorlagen gefundene Nitrosylschwefelsäure auf HNO_3 berechnet, um sie mit der als Ausgangsmaterial dienenden Salpetersäure direct in Beziehung bringen zu können.) In Wirklichkeit enthielten die Gase, berechnet auf das freie Chlor:

	Erwartet nach obiger Gleichung	Gefunden
Freies Chlor . .	1,490 g	1,490 g
HCl	0,745	0,824
HNO_3	1,286	1,213

Man erhielt also mehr Salzsäure und weniger Salpetersäure, als der Gleichung entspricht; eine Menge unzersetzter Substanz war in der Retorte zurückgeblieben. Bei Versuch 2 wurde zu einem ähnlichen Gemische von Salpetersäure und Salzsäure auch etwas Schwefelsäure vom

spec. Gew. 1,71 gesetzt und schliesslich bis 96° erhitzt. Es fand sich nun in den Vorlagen:

	Erwartet	Gefunden
Freies Chlor . .	1,707 g	1,707 g
HCl	0,8535	1,110
HNO_3	1,514	1,481

Also wie vorher, so dass man annehmen musste, dass ein Theil der Salzsäure sich einfach als solche verflüchtigt hatte und der Reaction entgangen war. Bei Versuch 3 liess man deshalb das Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure tropfenweise in auf 100° erhitzte Schwefelsäure von 1,71 einfliessen, unter welchen Umständen eine Bindung von Nitrosylschwefelsäure nicht eintreten konnte:

	Erwartet	Gefunden
Freies Chlor . .	2,485 g	2,485 g
HCl	1,2425	1,280
HNO_3	2,215	2,161

Hier stimmt nun die auf eine bestimmte Menge Chlor gefundene Menge von HCl so nahe mit der erwarteten überein, dass wir in der That die oben angeführte Reaction, bei der $NOCl + Cl_2$ entstehen, als die richtige ansehen können. — Bei weiteren Versuchen mit Mischungen von Salzsäure und Salpetersäure in anderen Verhältnissen zeigte es sich, dass eine Vermehrung der Salpetersäure die Menge des als NOCl übergehenden Chlors gegenüber der des freien Chlors herabdrückt. — Es wurden auch Versuche angestellt, um zu entscheiden, ob, wie manche meinen, primär Nitrylchlorid entsteht:



$$HCl + HNO_3 = NO_2Cl + H_2O,$$

das sich erst secundär mit mehr Salzsäure in Nitrosylchlorid und Chlor umsetzt:

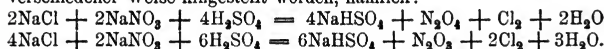


$$NO_2Cl + 2HCl = NOCl + H_2O + Cl_2.$$

Die Nachweisung von Nitrylchlorid geschah durch die Bildung von Diazobenzolsäure, $C_6H_5.NH.NO_2$, beim Einleiten der Gase in eine Lösung von Anilin in absolutem Aether; hierbei entsteht auch Diazobenzol und Anilinchlorhydrat, die aber durch ihre Unlöslichkeit in Aether leicht von der darin löslichen Diazobenzolsäure zu trennen sind. Es gelang aber nie, diese Säure nachzuweisen oder irgend eine ihrer Reactionen zu erhalten; es ist daraus zu schliessen, dass die aus dem Königswasser entweichenden Gase kein Nitrylchlorid enthalten. — Ein weiterer Versuch zeigte, warum Baudrimont, Gay-Lussac und später Goldschmidt in den zuerst aus Königswasser entweichenden Gasen mehr Chlor als im späteren Verlaufe der Versuche erhielten. Dies kommt daher, dass das Nitrosylchlorid in einem Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure viel leichter löslich als Chlor ist; letzteres geht also, in je nach der Concentration und Temperatur wechselnden Mengen, schneller als das Nitrosylchlorid fort. Wenn die beiden Säuren im concentrirten Zustande angewendet werden, nämlich Salzsäure von 1,185 und Salpetersäure von 1,402, so färbt sich ein im Molecularverhältniss

$3HCl + 1HNO_3$ angestelltes Gemisch schon bei 14° gelb und bei 35° fängt deutliche Gasentwickelung an; beim weiteren Erhitzen steigt die Temperatur bis 108,9° und bleibt dann stehen. Nimmt man verdünntere Säuren, so beginnt die Gasentwickelung erst bei höheren Temperaturen; der Endpunkt ist aber immer 108,9°, wobei die (inzwischen durch Wasserbildung verdünnten) Säuren unverändert überdestilliren, wie schon Baudrimont gefunden hat. Anfangs entweicht hauptsächlich, wegen seiner geringeren Löslichkeit, freies Chlor, dann kommt immer mehr Nitrosylchlorid, stets mit ein wenig unverändertem Chlorwasserstoff; bei 90 bis 100° ist die Gasentwickelung beendigt, die Lösung ist nun farblos und von jetzt an destilliren wässerige Salzsäure und Salpetersäure unverändert über, bis der constante Siedepunkt 108,9° erreicht ist.

Dunlop's Verfahren. Nach diesem 1847 patentirten Verfahren (Dingl. 151, 48) wird ein Gemenge von Chlornatrium und Natriumnitrat mit Schwefelsäure erhitzt, wobei freies Chlor und salpetrige Gase entweichen, während Natriumbisulfat im Rückstande bleibt. Das Gemenge von Chlor und salpetrigen Gasen wird durch mässig concentrirte Schwefelsäure geleitet, wobei das erstere unverändert durchgeht und auf Chlorkalk verarbeitet wird, während die letzteren mit der Schwefelsäure eine „Nitrose“ geben, deren Werth für die Schwefelsäurefabrikation in Bleikammern ebenso gross wie derjenige der entsprechenden Menge von Salpetersäure ist. Die Reaction dieses Verfahrens ist in verschiedener Weise hingestellt worden, nämlich:



$$2NaCl + 2NaNO_3 + 4H_2SO_4 = 4NaHSO_4 + N_2O_4 + Cl_2 + 2H_2O$$
$$4NaCl + 2NaNO_3 + 6H_2SO_4 = 6NaHSO_4 + N_2O_3 + 2Cl_2 + 3H_2O.$$

Im ersteren Falle braucht man doppelt so viel Salpeter und $^1/_3$ mehr Schwefelsäure, um dieselbe Menge Chlor wie im zweiten Falle zu erzielen. Bei den Versuchen nach der zweiten Reaction hatte das entweichende Gas zuerst grün-röthliche Farbe; beim Nachlassen der Gasentwickelung wurde stärker erhitzt und nun rothbraunes Gas erhalten. Es gelang, das Chlornatrium vollständig zu zersetzen, bis auf ganz unbedeutende, durch Spritzen an die Oberseite der inneren Retortenwand gelangende Mengen. Vom Natriumnitrat dagegen blieben in 3 Fällen 4,71 bis 10,87 Proc. zurück, nur in einem Falle war alles zersetzt. Die Temperatur, mit 100° anfangend, stieg bis 300°. Die Ergebnisse waren im Uebrigen folgende: Freies Chlor 66,09 bis 72,11 Proc.; Chlor als Salzsäure wiedergefunden 27,53 bis 32,67 Proc.; als unzersetztes Kochsalz 0,06 bis 1,5 Proc.; Verlust 0 bis 1,4 Proc.; Salpetersäure als solche wiedergefunden 15,34 bis 24,23 Proc.; als Nitrosylschwefelsäure 69,63 bis 75,79 Proc.; in den Retorten als Nitrat zurückgeblieben 0 bis 10,87 Proc.; Verlust 0,02 bis 4,04 Proc. Es ist anzunehmen, dass die in den mit Wasser beschickten Vorlagen gefundene Salzsäure von Nitrosylchlorür, NOCl, herstammt, das sich mit dem Wasser zerlegt hat, und dass die Zersetzung im Wesentlichen folgende Gestalt hatte:



(1) $3NaCl + NaNO_3 + 4H_2SO_4 = NOCl + Cl_2 + 2H_2O + 4NaHSO_4.$

Hätte die Reaction den durch folgende Gleichung versinnlichten Verlauf genommen:

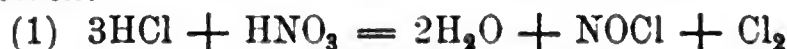
(2) $4NaCl + 2NaNO_3 + 6H_2SO_4 = 6NaHSO_4 + 3H_2O + 2Cl_2 + N_2O_3$, so hätte man sämmtliches Chlor als solches und sämmtliche Salpetersäure als N_2O_3 wiederfinden müssen. Da dies nicht der Fall war, vielmehr so viel HCl auftrat, so wird die Reaction nach der Gleichung (1) eingetreten sein, aber nur insofern, als die Verhältnisse der angewendeten Substanzen darauf stimmen. Da man auf 1 Mol. $NaNO_3$ nicht 3 Mol., sondern nur 2 Mol. NaCl anwendete, so musste man bei Gleichung (1) erwarten, $^2/_3$ der Salpetersäure in Form von N_2O_3, $^1/_3$ als solche wiederzufinden. Die angegebenen Zahlen (67 bis 76 Proc.) stimmen hiermit ziemlich gut überein. Sie zeigen allerdings etwas mehr Nitrosylschwefelsäure und weniger Salpetersäure, als man erwarten sollte (wenn man auf das unzersetzte Nitrat Rücksicht nimmt), aber dies erklärt sich leicht daraus, dass durch die Wirkung der aus dem NOCl entstehenden HCl auf die unverändert überdestillirende Salpetersäure ein Theil der letzteren nach der Königswasser-Reaction zersetzt wurde, wodurch man weniger als die nach der Theorie zu erwartenden 33,3 Proc. HNO_3 als solche und mehr N_2O_3 als 66,7 Proc. wiederfinden musste. Hiermit steht in Uebereinstimmung, dass man auch mehr als die von der Theorie geforderten 66 Proc. freies Chlor bekam. Während der ersten durch die Entwickelung von grünen neben rothen Dämpfen charakterisirten Periode geht also vermuthlich im Wesentlichen die Reaction (1) vor, das heisst die Entwickelung von NOCl und Cl_2. Das NOCl zersetzt sich im Grossen, wo man nur Schwefelsäure vorschlägt, mit dieser in den Vorlagen zu SO_5NH und HCl. In der späteren Periode, wo die Dämpfe rothbraun gefärbt herüberkommen, wirkt die Schwefelsäure auf das überschüssige Natriumnitrat, und die nun entweichende Salpetersäure gibt mit der Salzsäure in Berührung mit der Schwefelsäure mehr SO_5NH und freies Chlor.

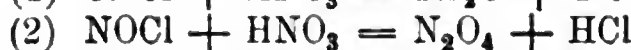
Das Verfahren von Wallis (D. R. P. Nr. 71095, J. 1893, 415) besteht darin, dass man in eine mit Schwefelsäure beschickte „Zersetzungszelle" ein Gemisch von flüssiger Salzsäure und Salpetersäure eintreten lässt, am besten von unten, um gute Durchmischung zu erhalten. Versuche ergaben, dass man auch hier durchaus nicht alle Salzsäure in Chlor umwandeln kann, trotzdem die wasseranziehende Kraft der Schwefelsäure die Reaction befördert, auch nicht bei Ueberschuss von Salpetersäure. Es geht hier wie bei Dunlop's Verfahren; anfangs entsteht NOCl und Cl_2; aus ersterem bildet sich in der vorgelegten Schwefelsäure SO_5NH und HCl. Später destillirt dann freie Salpetersäure über, die auf die Salzsäure in den Vorlagen wirkt und etwas mehr Chlor bildet. Wenn man aber der Schwefelsäure in den Vorlagen gleich freie Salpetersäure beimengt, so trifft die bei der Spaltung des Nitrosylchlorids gebildete Salzsäure schon im Entstehungsmomente die nöthige Salpetersäure an und wird sofort zu Chlor oxydirt. Drei zu diesem Zwecke angestellte Versuche, bei denen man etwa $^1/_3$ soviel Salpetersäure,

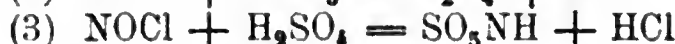
als in die Retorte kam, schon in den Schwefelsäurevorlagen zusetzte, bestätigten dies; denn jetzt konnte man 90 bis 95, und unter Anrechnung der in der Retorte zurückbleibenden Salzsäure sogar 97 Proc. des HCl in Chlor umwandeln. Man würde also im Grossen eine so gut wie vollständige Zerlegung der Salzsäure erreichen können, wenn man die Salpetersäure, welche sich in der vorgelegten Säure condensirt, sich dort anhäufen lässt und die Säuren aus den Vorlagen nur nach längeren Perioden entfernt. Dies sollte ganz gut angehen, wenn man eine ganze Batterie von Schwefelsäure-Vorlagen anwendet, deren erste sich mit Salpetersäure beladen können, während die letzten immer noch N_2O_3 absorbiren können. Die ersten Vorlagen verwandeln also das Nitrosylchlorid durch die freie Salpetersäure in freies Chlor und SO_5NH.

Bei dem Verfahren von G. u. E. Davis (Engl. Pat. 6416, 6698 u. 6831, 1890) soll die Salpetersäure gleich immer regenerirt werden, und wird auch die Condensation von flüssiger Salzsäure ganz umgangen. Man zersetzt Kochsalz mit Schwefelsäure, am besten in einem mechanischen Ofen, in dem aber die Verbrennungsgase vom Chlorwasserstoff getrennt bleiben. Auf diesen Ofen folgen mehrere mit Salpetersäure gespeiste, mit Bimstein u. dgl. gefüllte Thürme, dann mit Schwefelsäure gespeiste Thürme, darauf ein Waschthurm mit Wasserspeisung und zuletzt ein Saugapparat, der die Gase durch den ganzen Apparat hindurchzieht. Das Salzsäuregas bildet beim Zusammentreffen mit der Salpetersäure in dem ersten Thurme Chlor und Nitrosylchlorür, das in einem zweiten und nöthigenfalls noch in einem dritten Salpetersäurethurme zersetzt wird; die hierbei entstehenden nitrosen Gase werden durch gleichzeitig beigemengte Luft wieder zu Salpetersäure oxydirt, so dass diese schliesslich nur als Sauerstoffüberträger auf das H der HCl dient. Beim weiteren Fortgehen streichen die Gase durch Schwefelsäure, welche die salpetrigen Gase zurückhält und das Chlor durchgehen lässt, das nöthigenfalls in dem letzten Thurme noch mit Wasser gewaschen wird.

Die Salpetersäure soll nicht über 1,40 spec. Gew. stark sein, um das nöthige Reactionswasser zu liefern. Die aus den Absorptionsthürmen kommende Schwefelsäure soll zur Zersetzung des Kochsalzes gebraucht werden. Die Reactionen, welche hier vorgehen, können folgendermaassen formulirt werden:


(1) $3HCl + HNO_3 = 2H_2O + NOCl + Cl_2$


(2) $NOCl + HNO_3 = N_2O_4 + HCl$


(3) $NOCl + H_2SO_4 = SO_5NH + HCl$


(4) $2HCl + N_2O_4 = N_2O_3 + H_2O + Cl_2$


(5) $N_2O_3 + O + H_2O = 2HNO_3$.

Bei dem ersten Versuche wurde nur eine Salpetersäurevorlage angewendet (mit Säure von 1,4 spec. Gew.) und auf 0° erhalten; vor, während und nach der Reaction wurde ein Kohlensäurestrom durchgeleitet, um absichtlich die Wirkung des Luftsauerstoffs auszuschliessen. Die Salpetersäure war immer in grossem Ueberschuss im Verhältniss zur Salzsäure; zuletzt blieben noch 89 Proc. derselben unverändert. Bei 0°

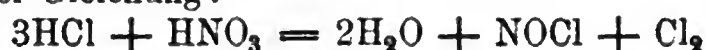
blieb trotz des Kohlensäurestroms noch viel HCl in der Salpetersäure zurück, und eine grosse Menge des HCl entwich unzersetzt, da es nur eine Vorlage mit Salpetersäure durchstreichen musste. Daher das ungünstige Resultat, dass nur 41,74 Proc. in Chlor umgewandelt wurde, während 30,07 Proc. HCl in der Salpetersäure blieb und 22,89 Proc. unverändert durchging (der Rest war als unzersetztes NaCl in der Retorte geblieben). Bei Versuchen, wo 3 Salpetersäurevorlagen angewendet wurden, war nach beendigter Salzsäureentwickelung die erste Vorlage stets rothbraun, die anderen kaum gefärbt. Wenn nun, unter fortdauerndem Kohlensäure- oder Luftstrome, erhitzt wurde, so entfärbte sich Nr. 1 allmählich und Nr. 2 wurde immer stärker rothbraun; weiterhin entfärbte sich Nr. 2 und die Färbung ging auf Nr. 3 über; zuletzt waren alle 3 Vorlagen nur schwach gelblich gefärbt. — Die Ausbeute an freiem Chlor ist somit am höchsten bei höherer Temperatur (80 bis 95°) der Salpetersäurevorlagen, bei Anwendung von concentrirterer Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) und eines Luftstromes. Die Reaction verläuft wesentlich nach der Gleichung:



$$3HCl + HNO_3 = NOCl + H_2O + Cl_2.$$

Das Nitrosylchlorür, das sich besonders in der 1. Vorlage bildet, wird durch die Wärme und den Gasstrom weiter fortgetrieben, wirkt aber nicht auf die Salpetersäure, oder aber regenerirt sich immer wieder in der Hitze. In Folge der höheren Temperatur wird auch etwas Salpetersäure als solche in die Schwefelsäure fortgerissen und reagirt in dieser auf die dort vorhandene bezw. aus dem NOCl sich bildende Salzsäure, so dass man statt der nach obiger Gleichung zu erwartenden 66,7 bis auf 82,25 Proc. freies Chlor erhalten kann, dies jedoch nur in Gegenwart eines Luftstromes, der die aus dem Nitrosylchlorür entstehende salpetrige Säure weiter oxydirt.

Taylor's englisches Patent Nr. 13 025, 1884, schreibt Folgendes vor. Das Salzsäuregas aus einem Sulfatofen wird in einen Thurm geleitet, in dem kalte, starke Salpetersäure herabfliesst. Dort bilden sich Cl, NOCl und ein wenig N_2O_3 und N_2O_4. Das Gasgemenge wird in concentrirte Schwefelsäure geleitet, wo die Stickstoffoxyde absorbirt werden, das NOCl unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure und Salzsäure. Das hier entweichende Gemenge von HCl und Cl wird wiederum durch Salpetersäure geleitet und die Producte wieder durch Schwefelsäure absorbirt, und man wiederholt dies so lange, bis fast reines Chlor entstanden ist. Die aus der Schwefelsäure entstandene Nitrose wird durch Wasser unter Durchleitung eines starken Luftstromes denitrirt, die entweichenden Gase werden in Wasser geleitet und regeneriren dort die Salpetersäure. Die in der Schwefelsäure zurückbleibende Salpetersäure kann durch Destillation gewonnen werden. Nach den Versuchen wird zunächst nach der Gleichung:



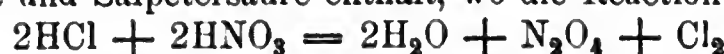
$$3HCl + HNO_3 = 2H_2O + NOCl + Cl_2$$

$^2/_3$ des Chlors = 66,67 Proc. sofort frei. Das NOCl gibt mit der Schwefelsäure das letzte Drittel wieder als HCl ab, die bei dem zweiten

Durchgange durch Salpetersäure wieder $^2/_3$, also 22,22 Proc. als freies Chlor abgibt. 11,11 Proc. kommen wieder in Form von NOCl in den dritten Salpetersäureapparat und geben hier wieder $^2/_3$, also 7,41 Proc., als freies Chlor ab. Man kommt also zusammen bei drei Passagen auf 96,30 Proc., was mit der obigen Rechnung fast genau stimmt. Wie man sieht, ist das Verfahren von Taylor nur unter der Bedingung richtig, dass die Salpetersäure erhitzt wird. Es ist vor einigen Jahren im Grossen versucht, aber wieder eingestellt worden. Möglicherweise kann der Misserfolg gerade daran liegen, dass man die Salpetersäure nicht erhitzte; vielleicht auch daran, dass bei dem Sulfatofengase zu viel Feuchtigkeit war und daher die Salpetersäure sich zu sehr verdünnte.

Verfahren von Vogt und Scott. In ihren englischem Pat. Nr. 12 074, 1893, beschrieben Vogt und Scott folgendes Verfahren. Die von einer früheren Operation herrührende verdünnte Schwefelsäure wird in einem Schalenapparate concentrirt und aus der letzten Schale in einen Behälter fliessen gelassen. Aus diesem ergiesst sie sich in eine horizontale oder schwach geneigte Röhre, der entlang sie im Zickzack fliesst. Auf der Oberfläche der concentrirten Schwefelsäure fliesst ein Strom Salpetersäure in der Art, dass die beiden Säuren sich nicht mischen. Ebenfalls von oben her kommt ein Strom von Salzsäuregas, so dass alle drei Säuren in derselben Richtung gehen. Der Apparat wird auf 125° erhitzt, wobei die Reaction vor sich geht, dessen gasförmige Producte in einen Schwefelsäurethurm geführt werden, wo die Stickstoffoxyde zurückgehalten werden; in einem zweiten Thurme wird die Salzsäure durch Wasser zurückgehalten, so dass nur noch Chlor übrig bleibt. Das unten aus dem Rohre ausfliessende Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure kann noch hinreichend concentrirt für eine zweite Operation sein; wenn aber die Schwefelsäure zu verdünnt ist, so wird sie, wie erwähnt, in einem Schalenapparate wieder auf die nöthige Concentration gebracht. Die Ausbeute an freiem Chlor ist bei diesem Verfahren sehr günstig zu nennen, und der Zersetzungsapparat ist einfach; sehr günstig ist auch die continuirliche Arbeit. Aber der vermuthlich durch die hohe Temperatur hervorgerufene schliessliche Verlust von Salpetersäure ist bedenklich (falls nicht durch den Kautschuk verursacht), und die Wiedergewinnung der mit der abfliessenden, jetzt verdünnten Schwefelsäure gemischten grossen Mengen von Salpetersäure auch nicht eine ganz leichte Sache.

Beim Verfahren von Donald (D. R. P. Nr. 45 104) wird das aus dem Sulfatofen kommende Salzsäuregas getrocknet, indem man es vermittels eines Gebläses durch Schwefelsäure streichen lässt; dann streicht es durch ein auf 0° gehaltenes Gefäss, das eine Mischung von starker Schwefelsäure und Salpetersäure enthält, wo die Reaction:



$$2HCl + 2HNO_3 = 2H_2O + N_2O_4 + Cl_2$$

vor sich gehen soll, während die Schwefelsäure das bei der Reaction gebildete Wasser zurückhält. Die entweichenden Gase sollen nicht über

30° warm sein; sie werden wieder vermittels eines Gebläses durch verdünnte Salpetersäure geleitet, welche die Stickstoffoxyde zurückhält und zu Salpetersäure oxydirt, und werden schliesslich durch einen Schwefelsäurewascher geführt. In die Vorlagen mit verdünnter Salpetersäure wird zur Oxydation der niederen Stickstoffoxyde ein Luftstrom geleitet; die erste dieser Vorlagen wird erhitzt, die zweite auf 0° abgekühlt. Beide sind durch ein hohes, mit vielen Kugeln versehenes Bogenrohr mit Wasserspeisung verbunden. Die hier nicht in HNO_3 umgewandelten Stickstoffoxyde werden zuletzt in der Schwefelsäure zurückgehalten. Das Verfahren hat gute Resultate ergeben; es ist ganz unnöthig, bei 0° zu arbeiten, und die Vorlagen sollten sogar erhitzt werden, um das Chlor auszutreiben. Aber die Regeneration der Salpetersäure zu starker Säure aus den verschiedenen Theilen des Apparates wird Umstände machen und die Menge der anzuwendenden und wieder zu concentrirenden Schwefelsäure ist ebenfalls eine bedeutende.

Regeneration der Salpetersäure aus der Nitrose. Es muss bei allen Verfahren zur Darstellung von Chlor durch Salpetersäure eine erhebliche Menge von Schwefelsäure angewendet werden, welche einen grossen Theil der Salpetersäure umgewandelt in Nitrosylschwefelsäure, SO_5NH, zurückhält, also eine sogenannte „Nitrose“ bildet. Diese Verfahren sind mithin technisch nur denkbar, wenn die Nitrose wieder verwerthet wird. Bei dem Verfahren von Dunlop geschah dies ausschliesslich zur Speisung von Schwefelsäurekammern, was aber selbst in jener damals grössten Schwefelsäurefabrik der Welt (Tennants in Glasgow) dem Verfahren eine verhältnissmässig sehr geringe Ausdehnung zuwies. Industriell kann ein solches Chlorverfahren nur werden, wenn die dabei gebildete Nitrose so „denitrirt“ wird, dass sie wieder in Salpetersäure und Schwefelsäure zerlegt wird und zwar ohne irgend grösseren Verlust an ersterer; von der Schwefelsäure wird ja hierbei kaum etwas verloren gehen, aber sie muss immer wieder concentrirt werden, namentlich da sie bei der Denitrirung mehr oder weniger stark verdünnt wird. Die Verf. wendeten zu jedem Versuche 20 cc einer Nitrose, die 3,610 g HNO_3 als N_2O_3 enthielten, und denitrirten sie durch Eintropfenlassen von 30 cc Wasser, unter Erhitzung des (mit eingeschliffenem Hahntrichter versehenen) Kolbens von aussen; während der Versuche wurde stets ein Luftstrom durch den ganzen Apparat gezogen. Die Denitrirung war dabei ziemlich ungleich und nie ganz vollständig, da immer Salpetersäure zurückblieb. Im Grossen kommt man übrigens sogar mit einer erheblich geringeren als der von uns angewendeten Menge von Wasser aus, falls diese als Dampf eingeblasen wird. Man kann dabei eine Nitrose so gut wie vollständig in Bezug auf ihren Gehalt an SO_5NH denitriren, ohne sie auf mehr als 66 Proc. H_2SO_4 zu verdünnen, doch bleibt auch hier die wirkliche Salpetersäure zum Theil zurück. Durch Luft allein wurde ein grosser Theil der nitrosen Gase nicht oxydirt, das eine Mal (berechnet auf die wirklich ausgetriebene Menge) 32 Proc., das andere Mal sogar 56 Proc.; auch dies zeigt, dass

jedenfalls auf die mehr oder weniger vollkommene Mischung mit Luft viel ankommt. Grösseres Interesse haben aber folgende Versuche, bei denen die Regeneration der Salpetersäure aus den nitrosen Gasen durch Luft und Wasser geschah:

	A		B		C	
	N_2O_3	HNO_3	N_2O_3	HNO_3	N_2O_3	HNO_3
Geblieben im Kolben . .	—	1,55	—	26,20	—	6,57
In den leeren Vorlagen .	0,55	51,15	0	13,43	0	29,09
In der 1. Wasservorlage .	2,77	30,38	0,02	43,91	0,69	46,96
„ „ 2. „ .	0,41	6,69	0,69	7,99	0,20	7,20
„ „ 3. „ .	0,41	1,44	0,28	0,67	0	2,55
„ „ 4. bis 6. „ .	0	0,69	0	0,63	0	1,16
Im Chamäleon	—	2,73	—	4,20	—	3,88
Insgesammt	—	98,15	—	98,29	—	98,30

Der Gesammtverlust an Salpetersäure betrug somit stets unter 2 Proc. und wird grossentheils auf Experimentir- und Analysenfehler kommen, sowie auf solches NO, welches im Chamäleon nicht vollständig zurückgehalten wurde. In diesem fanden sich 3 bis 4 Proc. der Salpetersäure vor, welche dahin als unoxydirte Gase, vermuthlich grösstentheils als NO gelangt war. Beides zusammengenommen betrug der Verlust an nicht regenerirter Säure 4,58 — 5,91 — 5,58 Proc. ohne Berücksichtigung der nicht ausgetriebenen Salpetersäure, welche diese Beträge etwas vergrössern würde. Merkwürdigerweise stehen übrigens auch so die Verluste in Form von nicht regenerirten Säuren im Verhältnisse zu der doch mit gleichen Mengen vorgenommenen Vollkommenheit der Denitrirung. Bei A ist am wenigsten Salpetersäure im Kolben zurückgeblieben und am wenigsten bei der Regeneration verloren, bei B haben wir für beides das Maximum, C steht in der Mitte. Vielleicht hängt dies mit der verschiedenen Schnelligkeit des Wasserzusatzes oder der Art der Erhitzung zusammen, was jetzt nicht mehr zu ermitteln ist. Von den in den Vorlagen condensirten Säuren ist der weitaus grösste Theil zu Salpetersäure regenerirt. Um ein richtiges Bild zu erhalten, werden die hier erhaltenen Zahlen sofort auf die wirklich ausgetriebene Säure umgerechnet:

	als N_2O_3 Proc.	als HNO_3 Proc.	zusammen Proc.
bei A	4,20	91,77	95,97
„ B	1,35	90,29	91,64
„ C	0,95	93,15	94,10

Herstellung von Chlorkalk bespricht kurz R. Hasenclever (Z. Ingen. 1895, 352). Bisher wurde der Chlorkalk in Kammern von 1,5 m Höhe und rd. 30 bis 50 qm Grundfläche hergestellt. Auf der Bodenfläche war der Kalk 8 bis 10 cm hoch ausgebreitet; das Chlorgas wurde in die Mitte der Kammer von oben eingeleitet und durch den Kalk absorbirt. Sowohl das Füllen der Kammern mit Kalk als auch das Entleeren des fertigen Productes hatte manche Uebelstände für die Arbeiter im Gefolge, welche besonders durch den Staub litten. Dieser Uebelstand

wird beseitigt, wenn man den Kalk in Trichter einfüllt und den Chlorkalk im mechanischen Apparate fabricirt, welcher aus 4 übereinander gelegten gusseisernen Röhren von 50 cm Durchmesser und 4 m Länge besteht. Die Röhren sind inwendig mit Förderschnecken versehen, so dass der Kalk bez. der Chlorkalk von oben nach unten in die Röhren geschafft wird. Das Chlorgas strömt in steigender Richtung durch die Röhren, und es tritt unten ein fertiger Chlorkalk aus, während das fast absorbirte Chlorgas in den oberen Röhren vom frischen Kalk aufgenommen werden kann. Ein System von 4 Röhren fabricirt in 24 Stunden etwa 1000 k Chlorkalk.

Zur Gewinnung von Kaliumchlorat empfiehlt R. J. Bayer (D. R. P. Nr. 81 804) Zinkoxyd anstatt des Kalkes bez. der Magnesia, um auf diese Weise zu einem werthvolleren Nebenproducte, dem Chlorzink, zu gelangen. Dieses Zinkoxyd muss jedoch so frei als möglich von Eisen, Mangan, Arsen und Antimon sein, um Verluste zu vermeiden. Man verfährt dabei am vortheilhaftesten so, dass man bei der Sättigung des mit Wasser aufgeschlämmten Zinkoxyds sogleich die äquivalente Menge Chlorkalium, also auf 3 Aeq. ZnO 1 Aeq. KCl, beifügt. Dabei muss man jedoch vor dem Einleiten des Chlorgases die Temperatur der Mischauflösung auf 95 bis 98° bringen, da nur in dieser Weise die Ausscheidung eines basischen Chlorzinks (Oxychlorid) vermieden wird, andererseits aber durch derartige Anordnung der Ausführung die Möglichkeit gegeben wird, möglichst viel Zinkoxyd in basische (alkalische) Lösung zu bringen. Auch darf die Zugabe von Wasser weder zu gering noch zu reichlich bemessen sein, da im ersteren Falle sich zu wenig Zinkoxyd auflösen, im anderen sich trotzdem schwer lösliches Oxychlorid bilden würde. Es scheint, dass bei der Darstellung in dieser Weise direct chlorsaures Zink bez. Kalium, ohne intermediäre Bildung unterchlorigsauren Salzes, entsteht. Die erhaltenen klaren Flüssigkeiten werden vorerst geprüft, ob durch Zusatz von Wasser Fällung entsteht bez. ob dieselben basisch (zinkoxydhaltig) sind; falls nicht, so wird noch etwas Zinkoxyd hinzugefügt und dann auf 40° Bé. eingedampft. Nach dem Erkalten und Auskrystallisiren des chlorsauren Kaliums, welches leicht zu reinigen ist und umkrystallisirt wird, werden die Laugen nochmals auf etwa 60° Bé. eingedampft, abgekühlt, und zwar bis auf 0°, um noch einen Theil des chlorsauren Kaliums auszubringen. Die Lauge wird nun entweder direct bis zum Erstarrungspunkte 70 bis 75° Bé. eingedampft oder, wenn der kleine Gehalt an chlorsaurem Kalium im Chlorzink schädlich sein sollte, mit einer dem ersteren äquivalenten Menge Salzsäure (6 Aeq. HCl auf 1 Aeq. $KClO_3$) versetzt, langsam erhitzt, gekocht und schliesslich auf den Erstarrungspunkt gebracht. Das zuletzt erhaltene Chlor wird verwendet.

Nachweis von überchlorsauren Alkalien bei Gegenwart von Chloriden, Chloraten und Nitraten. F. A. Gooch und A. Kreider (Z. anorg. 7, 13) schmelzen zum Nachweise von Perchlorat das Kalisalz desselben mit wasserfreiem Zinkchlorid.

Nachweis und quantitative Bestimmung des chlorsauren Kalks in Chlorkalk beruht nach R. Fresenius (Z. angew. 1895, 501) auf der Thatsache, dass unterchlorigsaure Salze durch essigsaures Bleioxyd unter Bildung von Bleihyperoxyd zersetzt werden, während chlorsaure Salze unverändert bleiben.

Bestimmung der Perchlorate. Nach D. A. Kreider (Z. anorg. 10, 277) wird der beim Erhitzen des Perchlorats entwickelte Sauerstoff mit Stickoxyd in Gegenwart concentrirter Jodwasserstoffsäure vermischt und das freigewordene Jod mit Arsenigsäurelösung titrirt.

Brom und Jod.

Brom krystallisirt nach H. Arctowski (Z. anorg. 10, 25) in carminrothen Nadeln.

Jodhaltige Spongien. Nach F. Hundeshagen (Z. angew. 1895, 473) enthalten verschiedene Spongiden bis zu 14 Proc. Jod.

Bestimmung von Brom neben Chlor nach W. Wense (Z. angew. 1895, 13) beruht darauf, dass ein Gemenge von Chlor und Brom beim Durchleiten durch eine Lösung von Jodkalium eine äquivalente Menge von Jod frei macht, die durch Titration leicht ermittelt werden kann, und dass ferner in Folge der Ersetzung des Jods durch Brom und Chlor eine Gewichtsverminderung der angewandten Salzmenge eintritt, welche ebenfalls, und zwar durch Verdampfung eines Theils der Lösung, leicht zu bestimmen ist. Aus den beiden so zu ermittelnden Werthen lassen sich die Mengen von Brom sowohl wie von Chlor, welche aus der untersuchten Substanz abgetrieben sind, berechnen.

Jod sollte nach Strindberg eine organische Verbindung sein, welches durch Mischen von Salzsäure, Salpetersäure, Kaliumpermanganat und Vaselin gebildet würde. Nach J. Knobloch (Ph. Zg. 1895, 421) rührt aber der Geruch nicht von Jod, sondern von Ozon, vermischt mit einem flüchtigen Superchlorid des Mangans, her.

Zur Feststellung des Titers von Jodlösungen empfehlen R. T. Plimpton und J. C. Chorley (Chem. N. 71, 145) Baryumthiosulfat, welches man durch Zusammengiessen der warmen wässerigen Lösung von 50 g Natriumthiosulfat und 40 g Baryumchlorid darstellt. (Z. ang. 1895, 236.)

Salpetersäure und Nitrite.

Nitrathaltige Thone in Oberägypten. Nach Bericht der technischen Commission im egyptischen Ministerrath sind in einer Entfernung von 760 km südlich von Cairo am Ostufer des Nils niedrige Hügelreihen aus salpeterführendem Thon, der bald seitlich, bald oben eine dünne Decke von Kalkstein trägt. Die nitratführenden Thonlager liegen etwa zwischen dem 24° bis 27° nördlicher Breite und dem 28° bis 34° östlicher Länge. Ohne das Vorkommen des „Marog“ wäre

zwischen Assuan und Armant jeder Ackerbau unmöglich. Folgende Analyse des Thones stammt aus dem Tewfikia College of Agriculture:

	I	II	III	IV
Feuchtigkeit (bei 100°)	2,44	1,83	3,42	2,68
Kieselsäure	19,34	10,37	22,56	22,81
Kohlensäure	14,77	8,43	7,02	5,92
Phosphorsäure	0,57	1,72	0,29	0,27
Schwefelsäure	3,82	9,87	7.13	6,87
Salpetersäure	9,40	9,94	8,82	11,77
Chlor	4,90	12,62	6,31	6,31
Eisenoxyd	4,37	4,37	5,65	5,27
Thonerde	11,03	6,88	12,94	12,99
Kalk	18,90	16,31	13,36	11,51
Magnesia	0,67	1,13	1,12	0,90
Kali	0,10	3,45	0,18	0,21
Natron und geb. Wasser	10,74	15,77	12,55	13,84

Südafrikanische Nitratlager (Chem. Ind. 1895, 339).

Darstellung concentrirter Salpetersäure. Nach H. A. Frasch (D. R. P. Nr. 82573) besteht die Colonne *A* (Fig. 121 u. 122) aus einer Anzahl Theilen *a*, die je mit einer zur Aufnahme des Bodens des nächst höheren Theiles dienenden Muffe *b* versehen sind und in der Mitte eine Oeffnung *c* haben, die von einem nach unten gerichteten Flantsch umgeben ist. Unterhalb jeder Flantschöffnung jedes Colonnentheils ist eine Platte *d* vorgesehen, an welche sich ein nach beiden Seiten der Platte vortretender Flantsch *e* anschliesst. Diese Platten werden auf den nächst unteren Colonnentheilen durch Blöcke oder Halter getragen und sind zur Aufnahme des trocknenden Mittels bestimmt. Die Colonne ist mit einem Behälter *B* durch ein Rohr *f* verbunden, welches in ein Rohr *g* mündet, das mit dem Boden der Colonne einerseits und mit einer Heissgasschlange *h* andererseits verbunden ist. Die Colonne *A* ist mit dem Behälter *B* ausserdem durch ein Rohr *i* verbunden. Das die Salpetersäuredämpfe abführende Rohr *j* ist an den obersten Colonnentheil angeschlossen. Der Behälter *C* enthält eine Rohrschlange *K*, der Schwefelsäure zugeführt wird, und dient zum Erhitzen der letzteren. Die Schlange *K* gibt ihren Inhalt an einen Syphon *l* ab, der nach dem obersten Colonnentheil offen ist. Der Schlange *K* kann die Schwefelsäure aus einem Behälter *m* oder in anderer geeigneter Weise zugeführt werden. Der Behälter *B* wird mit Natriumnitrat und der erforderlichen Menge Schwefelsäure z. B. durch das Rohr *n* beschickt. Die Salpetersäuredämpfe, welche durch die erste Reaction entwickelt werden, ziehen durch das Rohr *f* ab und steigen in die Colonne *A* zusammen mit heissem Gas,

Fig. 122.

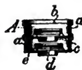
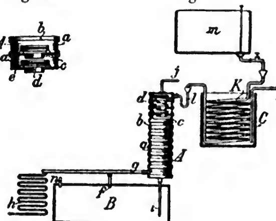


Fig. 121.



welches kein freies Sauerstoffgas zu erhalten braucht bez. gegen Salpetersäuregase chemisch indifferent sein kann und aus der Schlange *h* in die Colonne gelangt, um letztere durch das Rohr *j* nach dem Condensator zu verlassen. Wenn sich schwache Dämpfe zu zeigen anfangen, so wird die Schwefelsäureschlange *K* erhitzt und Schwefelsäure durch diese der Colonne zugeführt. Die Menge der zugeführten Schwefelsäure wird nach Maassgabe der Stärke des die Colonne verlassenden Dampfes geregelt. Die Schwefelsäure vertheilt sich über die Platten *d*, indem sie von den oberen Platten nach den unteren übertritt und in dieser Weise auf eine grosse Fläche ausgebreitet wird, so dass sie in Folge dessen der Einwirkung der Salpetersäuredämpfe sehr kräftig untersteht. Das heisse Gas wird eingeleitet, um die Colonne zu erhitzen und unnöthige Condensation zu verhindern. Sie trägt auf diese Weise zur Beschleunigung der Destillation und zur Abführung der Dämpfe bei. Die Circulation wird mittels eines Dampfstrahles an dem Auslassende der Anlage geregelt.

Zur ununterbrochenen Darstellung von Salpetersäure ist es nach P. Prentice (D. R. P. Nr. 79 645) besonders nothwendig, das Natriumnitrat mit der Schwefelsäure ausserhalb des Destillationsapparates gründlich zu vermischen. Er verwendet hierzu ein Mischwerk, am zweckmässigsten nach Art einer liegenden Mörtelmühle, in welchem beide Stoffe, ununterbrochen in geregelter Menge zugeführt, zu einem feinen Schlamm zusammengemischt werden. Ehe letzterer in den Destillationsapparat tritt, welcher zur Ermöglichung der Herstellung verschiedener Säuregrade aus einzelnen, am Boden mit einander verbundenen Kammern zusammengesetzt werden kann, tritt er zunächst in eine Vorkammer, deren Temperatur etwa die Mitte zwischen derjenigen der ersten Destillationskammer und der Mühle hält und so bemessen wird, dass sie wohl Lösung des Nitrats in der Säure veranlasst, nicht aber schon zur Abspaltung von Salpetersäure führt. In dieser Vorkammer werden nun der Chlor- und Untersalpersäuregehalt des Nitrats frei und entweichen durch eine hierzu vorgesehene Oeffnung nach einer Verdichtungsvorrichtung. Mit dieser Vorbehandlung des Gemisches ist eine ganz erhebliche Verbesserung dadurch erzielt, dass dasselbe rein von flüchtigen Verunreinigungen zur Destillation gelangt und also entsprechende Reinheit der Säure von vornherein gewährleistet. Aus der Vorkammer fliesst das Gemisch unmittelbar in die erste Kammer des Destillationsapparates, wo es in's Kochen geräth und sogleich grosse Mengen von Salpetersäure entwickelt, die mehr oder weniger Untersalpetersäure enthält und nach einem Verdichter abgeleitet wird. Das nunmehr aus Schwefelsäure, Natriumnitrat und Natriumsulfat bestehende Gemisch fliesst, ohne aus dem Kochen zu gerathen, von Kammer zu Kammer unter Abgabe von reiner Salpetersäure. Das Gemisch wird von Kammer zu Kammer immer ärmer an Nitrat, dagegen entsprechend reicher an Sulfat, und ergibt also dementsprechend immer schwächer werdende Säure, so dass die erste Kammer stärkste, die letzte schwächste Säure liefert. Da in der letzten Kammer die Temperatur bedeutend höher ist, geräth auch

das Gemisch in ein sehr lebhaftes Kochen, wodurch die letzten Theile Salpetersäure mit viel Wasser und etwas Schwefelsäure abgetrieben werden und das Bisulfat frei von Salpetersäure abgezogen wird. Dadurch ist es gelungen, mehr als $^2/_3$ an Brennstoff, sowie $^4/_5$ der Verdichtungsanlage zu ersparen. Ein auf eine Wochenerzeugung von ungefähr 40 hk Salpetersäure eingerichteter Destillationsapparat wiegt weniger als 20 hk. Eine zur Ausführung des Verfahrens erprobte Einrichtung zeigt Fig. 123 im Längsschnitt, Fig. 124 im Querschnitt. Die mit Einlass *b* für das zu destillirende Gemisch und Ablass *e* für die Rückstände versehene Retorte *A* ist aus einer Anzahl Einzelkammern *a* so gebildet, dass Querwände *c*

Fig. 123.

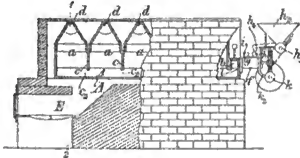
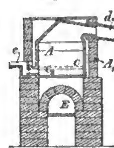


Fig. 124.



nicht ganz bis zum gemeinsamen Boden herabsteigen, sondern ein freier Raum c^2 verbleibt. Jede Kammer *a* ist mit einem Abzuge *d* für die Dämpfe versehen. Die Retorte ist von einem Mantel A^1 umschlossen, und treten in diesen die auf der Feuerung *E* erzeugten Brenngase, welche so die Retorte umspülen. Will man verschiedenen Temperaturen entsprechende verschiedene Producte gewinnen, so sieht man entweder für jede Kammer *a* eine besondere Feuerung vor, oder man ordnet die Feuerzüge einer gemeinschaftlichen Feuerung so an, dass jeder Kammer die für das gewünschte Product erforderliche Wärme zugeführt wird. Die zu destillirende Flüssigkeit wird auf so hohem Stande gehalten, dass sie die einzelnen Kammern gegen einander abdichtet. Das Nitrat wird in den Trichter h^2 eingeschüttet, aus welchem es unter Vermittelung der Speisewalze h^3 durch die Rinne h^4 und den trichterförmigen Aufsatz *h* in das Gefäss *f* gelangt, welchem auch die Schwefelsäure zugeführt wird. Im Gefäss *f*, welches mittels Deckel *g* luftdicht verschlossen ist, ist eine mit Förder- und Brechleisten schraubenlinienförmig besetzte Walze *j* gelagert, welche die beiden Stoffe zu einem feinen Schlamm zusammenmischt und den Schlamm nach dem Einlass *b* hin fördert, in welchen er durch die Oeffnung *l* eintritt. Das Gefäss *f* ist mit einem Abzug *i* für die aus dem Gemisch frei werdenden flüchtigen Verunreinigungen versehen.

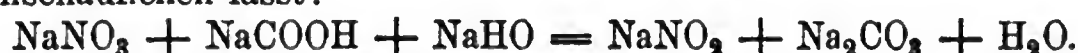
Herstellung von Salpetersäure nach Valentiner (J. 1892, 357) empfiehlt P. E. Hallwell (Chemzg. 1895, 118). Beim Füllen der Retorte mit Salpeter wird sofort die Luftpumpe in Gang gesetzt, damit die Arbeiter durch die schon jetzt entstehenden Dämpfe nicht belästigt werden. Die Schwefelsäure wird erst eingelassen, wenn der Füll-

stutzen für das Nitrat, sowie alle anderen Verbindungen mit der äusseren Luft geschlossen sind. Der zum Füllen der Schwefelsäure auf der Retorte befindliche kleine Hahnstutzen ist in geeigneter Weise mit dem Behälter verbunden, welcher die abgemessene Menge Säure enthält, und letztere wird beim Oeffnen dieses Hahnes durch die schon jetzt im Innern entstandene Luftverdünnung mit grosser Schnelligkeit eingesaugt. Durch Zugabe der Schwefelsäure beginnt bereits eine recht reichliche Gasentwickelung; es destillirt namentlich Nitrosylchlorid über, welches, wegen seiner grossen Flüchtigkeit, zum grössten Theile in die hinter der zweiten Kühlschlange angeordneten Vorlagen geht. Nachdem das Vacuum bei fortwährend laufender Pumpe auf etwa 500 mm Quecksilbersäule gekommen ist, wird angefeuert, und die Destillation kommt alsbald in flottesten Gang; das Thermometer steigt auf etwa 80° und wird auf ungefähr dieser Temperatur gehalten. Die Luftverdünnung treibt und man hält nun während der ganzen Zeitdauer der Destillation auf 650 bis 670 mm. Erst gegen Ende der Operation muss man behufs vollkommener Zersetzung des Nitrates die Hitze auf etwa 120° bis höchstens 130° steigern. Wenn nichts mehr übergeht, wird die Luftpumpe stillgestellt und noch etwas nachgeheizt, bis das Thermometer 170 bis 175° zeigt, um das Bisulfat für das nachherige Ablassen in einen dünnflüssigen Zustand zu bringen.

Reinigung des Kalisalpeters von Kaliumperchlorat. Nach Ruer (D. R. P. Nr. 81 102) wird in den Conversions-Salpeterfabriken in der Lauge der vorhergehenden Operation, der sogen. Mutterlauge, Chilisalpeter gelöst und hierauf die äquivalente Menge Chlorkalium zugegeben. Es ist also wegen der geringen Löslichkeit des überchlorsauren Kaliums in der Kälte bei Verarbeitung perchlorathaltigen Chilisalpeters die Mutterlauge stets mit Kaliumperchlorat in der Kälte gesättigt, und es enthält daher der auskrystallisirende sog. Rohsalpeter die ganze Menge des mit dem Chilisalpeter jeweilig neu eingeführten Kaliumperchlorats. Dieser Rohsalpeter wird nach dem Decken aus Wasser umkrystallisirt, der auskrystallisirende Salpeter bildet nach dem Trocknen die fertige Handelswaare; die entstehende Lauge, die sog. Feinlauge, geht in den Betrieb zurück, indem sie hauptsächlich zum Decken des Rohsalpeters benutzt wird. Bei einem Gehalte des Rohsalpeters an Perchlorat von 0,5 bis 0,8 Proc. ist der raffinirte Salpeter frei von Kaliumperchlorat, welcher sich vollständig in der Lauge vorfindet. Da nun diese Feinlauge, nachdem sie zum Decken des Rohsalpeters gedient hat, stets wieder zur Mutterlauge zurückgebracht wird und diese vor dem Lösen neuer Mengen von Chilisalpeter und Chlorkalium auf das ursprüngliche Volumen eingedampft werden muss, so enthält der hieraus krystallisirende Rohsalpeter ausser der mit dem Chilisalpeter neu eingeführten auch noch die in der Feinlauge enthaltene Menge Kaliumperchlorat. Es tritt daher sehr bald der Zeitpunkt ein, in dem die Menge des Perchlorats in dem Rohsalpeter derartig gestiegen ist, dass derselbe durch das Umkrystallisiren nicht mehr vollständig davon befreit werden

kann, und schliesslich gelangt die ganze Menge des mit dem Chilisalpeter eingeführten Kaliumperchlorats in den raffinirten Salpeter. Durch ein nochmaliges Umkrystallisiren wird hierdurch, falls die Mutterlauge, was bei der Salpeterkrystallisation im Interesse der Ausbeute nicht zu umgehen ist, wieder in den Betrieb zurückgeführt wird, nichts geändert, sondern nur der Zeitpunkt, in dem die ganze Menge des neu eingeführten Chilisalpeters in das Endproduct gelangt, etwas hinausgeschoben. Es ist aber möglich, falls der Gehalt des verwendeten Chilisalpeters an Kaliumperchlorat 0,5 bis 0,8 Proc. nicht übersteigt, was auch fast stets der Fall ist und sich durch Mischen verschiedener Sorten erreichen lässt, durch einmaliges Umkrystallisiren des Rohsalpeters ein perchloratfreies Product zu erhalten, wenn die Feinlauge nicht eher wieder in den Betrieb zurückgelangt, als bis sie von dem Gehalte an Perchlorat befreit ist. Es kann dies geschehen, indem der durch Eindampfen oder durch Eindampfen und Krystallisiren daraus gewonnene Salpeter nach *Haeussermann*'s Vorschlag in einem gusseisernen Kessel geschmolzen wird. Ist die erhaltene Schmelze genügend frei von Chloriden, so wird daraus durch Umkrystallisiren direct raffinirter Salpeter gewonnen, andernfalls kann die durch Auflösen der Schmelze in Wasser hergestellte Feinlauge zu den gewohnten Zwecken Verwendung finden.

Nitrite will M. *Goldschmidt* (D. R. P. Nr. 83 546) durch Erhitzen bez. Schmelzen von Nitraten mit Formiaten erzeugen. Hierbei wird, namentlich in Gegenwart einer freien Base, schon bei niederer Temperatur unter Aufschäumen das Nitrat glatt in das Nitrit umgewandelt, was sich durch folgende Reactionsgleichung für Natriumnitrit als Beispiel veranschaulichen lässt:



$$NaNO_3 + NaCOOH + NaHO = NaNO_2 + Na_2CO_3 + H_2O.$$

Die Reaction verläuft ganz glatt und gestattet eine hohe praktische, der theoretisch möglichen gleiche Ausbeute, während die bisherigen Versuche mit kohlenstoffhaltigen Reductionsmitteln (z. B. Graphit, Stärke) nur äusserst geringe Mengen Nitrit bei meist explosionsartig verlaufender Reaction lieferten. Die bei dem Zusammenschmelzen der Nitrate mit den Formiaten entstehende Reactionsmasse besteht aus kohlensaurem Natron und Nitrit. Die Trennung lässt sich einfach durch Caustificiren der Lösung oder durch Aussaugen der gebildeten Soda und Eindampfen herbeiführen. Aus der eingeengten Lösung scheidet sich das Nitrat fest ab. Man erhält also als Nebenproduct der Nitritfabrikation entweder Soda oder caustische Lauge; beide können in der weiteren Fabrikation entsprechende Verwendung finden.

Darstellung von Nitriten. M. *Goldschmidt* (D. R. P. Nr. 83 909) hat gefunden, dass man statt Formiat die zur Herstellung dieses zu verwendenden Reactionstoffe, Kohlenoxyd und Base, mit dem auf Nitrit zu verarbeitenden Nitrat in der Wärme zusammenwirken lassen kann und alsdann Nitrit in glatt verlaufender Reaction mit grösster Ausbeute, etwa folgender Gleichung entsprechend, erhält:



$$NaNO_3 + 2NaOH + CO = NaNO_2 + Na_2CO_3 + H_2O.$$

Man bereitet zunächst ein inniges Gemenge gleicher Theile gepulverten Natronhydrates und gepulverten Salpeters, am zweckmässigsten so, dass man gleiche Mengen Natronhydrat und Salpeter zusammenschmilzt und die Schmelze nach dem Erkalten fein pulvert. Erwärmt man nunmehr dieses Gemenge in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd nur sehr mässig, jedenfalls nicht bis zum Schmelzpunkt des Gemenges, so nimmt dieses sehr schnell so viel Kohlenoxyd auf, dass die Hälfte des vorhandenen Natronhydrates in ameisensaures Natron umgewandelt wird. Entfernt man, wenn die Absorption aufgehört hat, das gesättigte Gemenge aus dem Kohlenoxyd und erwärmt es etwas weiter, bis eben Schmelzung eintritt, so wird das vorhandene Nitrat durch das eben gebildete Formiat in Nitrit übergeführt. — Man kann auch die Darstellung der Nitrite so bewirken, dass man dem Gemenge von Natronhydrat und Salpeter eine nicht weiter in Wirksamkeit tretende Masse, etwa Aetzkalk, zusetzt, welche aber das Zusammenschmelzen der Masse bei erhöhter Temperatur hindert, in diesem Falle gewissermassen nur ein Zusammensintern gestattet. Man kann dann bei dem Erwärmen in der Kohlenoxydatmosphäre die Temperatur allmählich etwas höher, und zwar bis zum beginnenden Zusammensintern steigern; das Kohlenoxyd wird dann noch schneller absorbirt und man erhält direct in einem Process das Nitrit, so dass scheinbar Kohlenoxyd, Base und Nitrat unter directer Bildung von Nitrit und Carbonat in der Wärme auf einander eingewirkt haben. Es mag noch bemerkt werden, dass die Einwirkung des Kohlenoxydes durch Anwendung von Druck unterstützt werden kann. — Die erhaltenen Schmelzen enthalten nur Nitrit und Soda bez. Aetzkalk, der durch Ausziehen mit Wasser leicht beseitigt wird. Die Trennung der Soda von dem Nitrit ist durch Krystallisation oder durch Aussoggen der Soda beim Eindampfen der Lauge oder endlich durch Eindampfen der in bekannter Weise caustisch gemachten Lauge leicht zu erreichen, da sich das Nitrit aus der letzteren beim Erkalten derselben in fester Form abscheidet. Die gegebenenfalls nach letzter Methode als Nebenproduct gewonnene caustische Natronlauge kann alsdann wieder zur Herstellung von Nitrit nach dem beschriebenen Verfahren Verwendung finden.

Wirkung saurer Gase auf Pflanzen. J. König und E. Haselhoff (Landw. Jahrb. 1894, 1031) prüften die Wirkung von Dämpfen der Salpetrigsäure auf junge Bäume verschiedener Art im Freien; als Vergleich diente eine Gruppe von Bäumchen derselben Art, welche durch ein ausgespanntes Segeltuch vor den Dämpfen geschützt war. Ferner wurden durch eine grosse Glasglocke in Töpfen gepflanzte Bäumchen luftdicht abgeschlossen und durch die Glasglocke Luft geleitet, welche Salpetrigsäure enthielt. Sobald die Bäumchen Krankheitserscheinungen zeigten, wurden aus der Glasglocke 20 bis 30 *l* Luft gesogen und durch titrirte Natronlauge geleitet; durch Zurücktitriren mit titrirter Schwefelsäure wurde die Menge der aufgenommenen Säure bestimmt. Darnach sind die durch die Stickstoffsäuren hervorgerufenen Krankheitserscheinungen dieselben, wie bei den Rauchgasbeschädigungen

durch Schwefligsäure und Salzsäure; es zeigen sich braune, bez. gelbe Flecken und Ränder, bez. gelbe Nadelspitzen, wie in der Tabelle näher angegeben.

Baumart	Dauer der Einwirkung Minuten	Gehalt der Luft nach dem Versuch N_2O_4 in 1 *l* Luft mg	Erscheinungen
Pflaumen	10	0,873	Nach 5 Min. treten Flecken, nach 10 Min. braune Ränder auf.
Pflaumen	108	0,396	Bräunung der Blattränder, höher sitzende Blätter werden schwarz.
Pflaumen	420	0,0791	Keine Veränderung.
Pflaumen	420	0,0525	Desgl.; nach dem Absaugen der Luft treten bei einigen Blättern braune Flecken auf.
Apfel	15	0,2131	Bräunung der Blätter und schwarzbraune Fleckung der Blätter.
Apfel	101	0,1320	Schwache Bräunung der Blattränder; etwa 1 Stunde nach dem Oeffnen der Glasglocke Bräunung aller Blätter.
Apfel	360	0,0658	Blätter hellgrün; einzelne Blätter schwach braungefleckt; sonst nach weiteren 18 Stunden keine Veränderung.
Apfel	80	0,0525	Blätter grün; 1 Stunde nach dem Oeffnen der Glasglocke werden die Blätter stark gebräunt.
Eiche	11	1,112	Nach 8 Minuten beginnt die Einwirkung, nach 11 Minuten die ganze Pflanze braun.
Eiche	43	0,826	Schwache Gelbfärbung einzelner Blätter, die beim Oeffnen der Glasglocke nach 59 Min. in vollständige Schwarzfärbung übergegangen ist.
Eiche	360	0,0525	Keine Einwirkung.
Eiche	1200	0,0525	Desgl.; sobald aber Luft durchgeleitet wurde, wurden einzelne Blätter schwach braun gefärbt.
Kiefer	960	0,0791	Keine Einwirkung; beim Durchsaugen der Luft wurden die Nadelspitzen gelb.

Die Blätter von Pflanzen, die unter der Einwirkung von Säuredämpfen stehen, zeigen ferner einen höheren Aschengehalt als normale Blätter. Die Versuche haben somit ergeben, dass 0,05 g N_2O_4 in 1 cbm Luft bereits eine schädigende Wirkung ausüben.

Blätter von	Proc. Stickstoff vor der Räucherung	Proc. Stickstoff nach der Räucherung	Proc. Asche vor der Räucherung	Proc. Asche nach der Räucherung
Kirsche	2,69	2,47	8,85	10,58
Wilde Kastanie	2,26	3,03	7,07	7,75
Eiche	2,77	3,25	7,16	7,36
Fichten	1,31	1,92	4,12	8,93

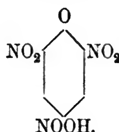
Sprengstoffe.

Bei Herstellung von Sprengstoffen aus Salpeter und Harzen soll man nach M. Wagner (D. R. P. Nr. 82542) das gepulverte Ammonnitrat nicht mit Lösungen von Harzen u. dgl. mischen. Er empfiehlt, dass man Ammonsalpeter und Harz entweder getrennt für sich pulverisirt und mischt oder aber, dass man beide Bestandtheile gemeinsam pulverisirt und dadurch Mischung und Zerkleinerung Hand in Hand gehen lässt. Das auf diese Weise erhaltene innige Gemenge von Ammonsalpeter und Harzen wird alsdann in geeigneten Heizvorrichtungen bis zum beginnenden Schmelzen des Harzes erhitzt. Die Harztheilchen haften hierbei an den sie umgebenden Theilen des Ammonsalpeters fest, können dieselben jedoch, da die Masse nicht vollständig in Fluss geräth, nicht allseitig umhüllen, sondern lassen, wie oben erwähnt, einen Theil der Oberfläche der Salpetertheilchen frei. Die Entzündung kann sich daher, wenn sie durch geeignete Mittel (Stichflammen) eingeleitet wird, schnell durch die ganze Masse fortpflanzen, und da in Folge des stellenweisen Haftens der organischen Stoffe an den Nitrattheilchen für eine schnelle und wirksame Verbrennung der ersteren Sorge getragen wird, so wird durch das durch letzteren Umstand plötzlich entwickelte grosse Gasvolumen eine so hohe Wirksamkeit erreicht, wie sie bis jetzt fast ausschliesslich bei nitrirten Sprengstoffen beobachtet wurde. Das Zusammenfritten der organischen Substanz mit dem Ammonsalpeter hat noch den Vortheil, dass eine Trennung beider Bestandtheile vermieden wird, welche dann leicht eintreten könnte, wenn man zum Füllen der Patronen mechanische Schüttelvorrichtungen anwendet.

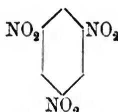
Herstellung von Sprengstoffen. Die Chemische Fabrik Griesheim (D. R. P. Nr. 79314) hat gefunden, dass sich auch die Trinitrobenzoësäure, welche bei höherer Temperatur in Trinitrobenzol und Kohlendioxyd zerfällt, zur Herstellung von Sprengstoffen eignet. Da das Molecül der Trinitrobenzoësäure bei der gleichen potentiellen Energie grösser ist als das des Trinitrobenzols, so ist ihre Sprengwirkung etwas geringer. Auch die Salze der Trinitrobenzoësäure, z. B. des Ammoniums, des Natriums, des Baryums, des Bleis, lassen sich zu Sprengzwecken verwenden. Man wendet die Trinitrobenzoësäure in derselben Weise wie andere brisante Sprengstoffe, z. B. die Pikrinsäure oder das Trinitrobenzol, an, am besten im comprimirten Zustande, und bedient sich zur Detonation des Knallquecksilbers. Dasselbe gilt von ihren Salzen. Jedoch lässt sich die Trinitrobenzoësäure, sowie die Salze derselben auch nach Art des Roburits in Verbindung mit Sauerstoffträgern, wie Ammoniumnitrat oder dergl., verwenden.

Sprengstoff nach Chemische Fabrik Griesheim (D. R. P. Nr. 79477). Das Trinitrobenzol ist bereits zur Herstellung von Sprengstoffen in Vorschlag gebracht worden. Unter dem Namen Bellit oder Securit ist nämlich ein Sprengstoff bekannt geworden (vgl.

Cundill, Dictionary of Explosives, 1889, 71), welcher aus Di- oder Trinitrobenzol bestehen soll, gemischt mit derjenigen Menge Ammoniumnitrat, welche zur vollkommenen Verbrennung der genannten Nitrokörper gerade ausreicht. Es wurde nun gefunden, dass, während es beim Dinitrobenzol nothwendig ist, einen Sauerstoffträger hinzuzufügen, um überhaupt zu einem Sprengstoff zu gelangen, dies beim Trinitrobenzol nicht nur nicht nothwendig ist, sondern dass im Gegentheil durch diese Zuthat die Sprengkraft desselben sehr erheblich vermindert wird. In der Verwendung des reinen Trinitrobenzols liegt aber gegenüber der Anwendung ähnlicher Sprengstoffe, z. B. der Pikrinsäure, zur Herstellung brisanter Sprengkörper ein erheblicher Vortheil. Obwohl die Pikrinsäure dem Trinitrobenzol an Sprengkraft aus dem Grunde überlegen zu sein scheint, weil ihr Sauerstoffgehalt ein grösserer ist, so haben die folgenden theoretischen Ueberlegungen doch zu der Ueberzeugung gebracht, dass das Umgekehrte der Fall sein muss. Die stark saure Natur der Pikrinsäure, sowie ihr starker Farbstoffcharakter haben es nicht zweifelhaft erscheinen lassen, dass das Molecül derselben eine chinoide Constitution besitzt:



Nach dieser Formel sind bei der Pikrinsäure 11 Sauerstoffvalenzen an Stickstoff gebunden. Das Trinitrobenzol besitzt nun neben dem grossen sprengtechnischen Vorzug, weder eine Säure noch ein Farbstoff zu sein, eine grössere potentielle Energie, weil bei ihm, wie aus seiner Formel:



hervorgeht, nicht nur 11, sondern 12 Sauerstoffvalenzen an Stickstoff gebunden sind. Die bei der Explosion zur Wirkung kommende innere Verbrennungswärme muss also beim Trinitrobenzol grösser sein, weil die drei nicht durch Stickstoffvalenzen gebundenen Sauerstoffvalenzen bereits mit Kohlenstoff- bez. Wasserstoffvalenzen ausgeglichen sind und daher keine potentielle Energie mehr enthalten. Da ferner das Moleculargewicht des Trinitrobenzols kleiner ist als das der Pikrinsäure, so wird auch dadurch die potentielle Energie vermehrt, weil von dem ersteren in einer gegebenen Gewichtsmenge mehr Molecüle enthalten sind wie von der letzteren. Der Versuch hat diese Voraussetzungen bestätigt. — Man wendet das Trinitrobenzol in ganz derselben Weise

zu Sprengkörpern an wie die Pikrinsäure, am besten in zusammengepresstem oder auch in geschmolzenem Zustande und bedient sich zur Detonirung desselben des Knallquecksilbers. Als vortheilhaft hat es sich für die Herstellung von gepressten Sprengkörpern erwiesen, das Trinitrobenzol nicht in krystallinischem, sondern in amorphem Zustande zu verwenden. In diesen Zustand kann man das Trinitrobenzol leicht überführen, wenn man seine Verbindung mit Benzol an der Luft verwittern lässt. Es hinterbleibt hierbei in Form eines feinpulverigen weissen Mehles.

Pentanitrophenyläther als Sprengstoff derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 81 970) lassen sich Tri- und Tetranitrophenyläther durch Einwirkung von Trinitrochlorbenzol auf Phenolalkali bez. Nitrophenolalkali gewinnen. Dieser Weg lässt sich jedoch zur Darstellung des Pentanitrophenyläthers nicht benutzen. Man kann diesen bisher unbekannten Aether aber dadurch erhalten, dass man die erwähnten Tri- oder Tetraderivate einer weiteren Nitrirung unterwirft. Man löst einen Theil dieser Derivate in concentrirter Schwefelsäure und lässt unter Kühlung ein Gemisch von 5 Th. Salpetersäure und ebenso viel Schwefelsäure allmählich hinzufliessen, zuletzt wird bis auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Der Pentanitrophenyläther scheidet sich nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser als weisses Pulver aus, welches durch Umkrystallisiren aus Eisessig in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 210° erhalten wird. Der Aether ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Aceton leicht löslich. Der Pentanitrophenyläther soll als Sprengstoff Verwendung finden.

Trinitranilin verwendet die Chemische Fabrik Griesheim (D. R. P. Nr. 84 628) als brisanten Sprengstoff. Das Trinitranilin besitzt vor dem Trinitrobenzol den Vorzug eines grösseren Stickstoffgehaltes und theilt mit ihm den Vorzug vor der Pikrinsäure, in Wasser unlöslich und daher völlig lagerbeständig zu sein, keine sauren Eigenschaften und keine Farbstoffnatur zu besitzen. Die Art der Anwendung des Trinitranilins ist dieselbe wie bei dem Trinitrobenzol und der Pikrinsäure; es wird zweckmässig in gepresstem oder geschmolzenem Zustande verwendet und durch Knallquecksilber zur Detonation gebracht. Das Trinitranilin kann entweder für sich allein benutzt werden oder in Verbindung mit Sauerstoffträgern.

Sprengmittel. Nach P. Seidler (D. R. P. Nr. 78 679) werden in einer mit Rührwerk versehenen doppelwandigen Abdampfschale, deren Heizung durch Dampf erfolgt, 150 *l* Wasser zum Sieden erhitzt. Man trägt nun zuerst 23 k naphtalin-β-monosulfosaures Natron und, sobald völlige Auflösung erfolgt ist, 77 k salpetersaures Kali in das siedende Wasser ein, wobei die Flüssigkeit in stetem Sieden erhalten und das Rührwerk bewegt wird. Die entstehende Lösung der beiden Salze wird unter fortgesetztem Rühren zur völligen Trockne verdampft, das zurückbleibende Salzgemisch zerkleinert und durch Sieben auf bestimmte Korngrösse gebracht. Hierbei kann das naphtalin-β-monosulfosaure Natron

durch äquivalente Mengen anderer, ebenfalls wasserlöslicher Salze derselben oder einer anderen Naphtalinsulfosäure, das salpetersaure Kali ebenso durch andere wasserlösliche Nitrate ersetzt werden. Auch kann das Mischungsverhältniss der beiden Bestandtheile innerhalb weiter Grenzen gewechselt werden, ebenso können mehrere Salze von Naphtalinsulfosäuren mit einem oder mehreren Nitraten, sowie mehrere Nitrate mit einem oder mehreren Salzen von Naphtalinsulfosäuren zur Vermischung gebracht werden.

Nitropentaerythrit zur Herstellung rauchlosen Schiesspulvers der Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff-Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 81 664). Um die ballistische Wirkung der aus gelatinirter Nitrocellulose oder Nitrostärke bestehenden Pulver zu erhöhen, ist es nöthig, die Pulverform (Blättchen, Cords u. s. w.) von möglichst grosser Oberfläche und wegen des Gasdruckes möglichst dick zu wählen. Beides ist bisher, wenn man die Entzündlichkeit und die Verbrennlichkeit des Pulvers nicht wesentlich beeinträchtigen wollte, nur in engen Grenzen möglich gewesen. Nach vorliegendem Verfahren wird sowohl die Entzündlichkeit als auch die Verbrennlichkeit des Pulvers durch einen Zusatz von Nitropentaerythrit zu den angeführten gelatinirten Producten in hervorragender Weise gefördert, so dass die Grösse und Dicke des Pulverblättchens (Cord) je nach den verlangten Schussleistungen beliebig geändert werden kann. Das unter dem Namen Pentaerythrit bekannte Product der Condensation von Acetylaldehyd und Formaldehyd bei Gegenwart von Kalk, von wechselndem Schmelzpunkt von 190° bis 260°, wird sehr fein gepulvert, in Salpetersäure gelöst und mit concentrirter Schwefelsäure gefällt oder in ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure eingetragen. Der sich ausscheidende Krystallbrei wird von der Flüssigkeit abgehoben, mit Wasser gewaschen und mit verdünnter Sodalösung von Spuren anhaftender Säure befreit. Sodann wird der Brei im nassen Zustande pulverisirt und das erhaltene Pulver getrocknet. Der so hergestellte Nitropentaerythrit hat die Eigenschaft, beim Erhitzen durch die Flamme zu schmelzen und dann sehr ruhig zu verbrennen. Dieser Eigenschaft ist es zuzuschreiben, dass der Nitropentaerythrit, Schiesspulvern zugesetzt, eine sehr gleichmässige Verbrennung derselben herbeiführt. — Zur Herstellung eines rauchlosen Schiesspulvers aus Nitrocellulosen unter Zusatz von Nitropentaerythrit wird letzterer in feinster gepulverter Form mit ersteren innig vermischt. Das Gemenge wird unter Zusatz eines Lösungsmittels, wie Aceton, Essigäther, Aetheralkohol, Nitrokohlenwasserstoffe, Nitroglycerin, Camphor u. s. w., in Knetmaschinen gelatinirt. Die weiche Knetmasse wird entweder ausgewalzt oder durch enge Löcher zu Fäden ausgepresst, hierauf geschnitten, getrocknet und, falls das Lösungsmittel leicht flüchtig ist, durch Waschen mit Wasser, Alkohol u. dgl. von demselben befreit. Das so erhaltene Product wird in der üblichen Weise fertiggestellt. — Soll der Nitropentaerythrit für sich als rauchloses Pulver verwendet werden, so wird derselbe in feuchtem Zustande zu vier- oder sechseckigen Prismen ge-

presst und dann vorsichtig getrocknet oder durch ganz geringe Zusätze eines Klebemittels in körnige Form gebracht.

Nitroglycerinhaltiges Schiesspulver von M. E. Leonard (D. R. P. Nr. 80831) setzt sich zusammen aus Nitroglycerin, Schiessbaumwolle, Lycopodium (Bärlappsamen) und zur Neutralisirung der freien Säure dienenden Harnstoffkrystallen mit oder ohne Zusatz von Oel. Für das in den Vereinigten Staaten von Nordamerika eingeführte (dreissig Kaliber-) Gewehr haben sich folgende Zusammensetzungen sehr gut bewährt:

150 Th. Nitroglycerin,
50 „ Schiessbaumwolle,
10 „ Bärlappsamen,
4 „ fein zerstossene Harnstoffkrystalle.

Bei Herstellung des Pulvers werden diese Bestandtheile miteinander vermischt und wird dem Gemisch entweder nur Aceton, oder Aceton, gemischt mit Amylacetat oder mit Essigsäureester, zugesetzt. Die Menge des verwendeten Lösungsmittels bleibt der Ausführung überlassen, wobei darauf zu sehen ist, dass genügende Mengen Lösungsmittel zugesetzt werden, um die Schiessbaumwolle gründlich aufzulösen. Man kann sich immer daran halten, dass man für 1 Th. Schiessbaumwolle 1,5 Th. Lösungsmittel nimmt. Die Form der Schiessbaumwolle, in welcher dieselbe am besten zur Wirkung kommt, ist Trinitrocellulose. Nach dem Zusatz des Lösungsmittels nimmt das Gemisch die Form einer zähen Flüssigkeit oder einer Paste an und nach dem Umrühren derselben (genau so, wie man Mörtel umrührt) wird die Flüssigkeit etwa 12 Stunden lang in verschlossenen Gefässen stehen gelassen. Das Gemisch wird dann mit der Hand oder mittels eines Rührwerks geeigneter Form, beispielsweise mit einer einem Schaumschläger ähnlichen Vorrichtung umgerührt, um das Lösungsmittel zum Verdunsten und die in Wirkung tretenden Bestandtheile des Explosivkörpers in innige Berührung miteinander zu bringen. Die Masse wird dann durch Druck und in geeigneten Formen zu einem Kuchen oder zu Körnern von gewünschter Grösse geformt. Die verwendete Form muss mit der Grösse des gewünschten Kornes übereinstimmen. Zur Formgebung der Körner wird eine Maschine zur Herstellung von Maccaroni verwendet, in welcher die Masse mittels eines Stempels durch Durchbrechungen hindurchgequetscht wird und sich zu langen biegsamen Stäbchen umbildet. Zur Bildung kleinen Kornes sind diese Stäbchen äusserst dünn, z. B. von einem Durchmesser von 1,2 mm, und werden dieselben zu kurzen Stücken geschnitten, indem man die Stäbchen einem rotirenden Messer entgegenführt. Wird das Schiesspulver für Geschütze hergestellt, bei welchem grössere Haltbarkeit gegen Feuchtigkeit erwünscht ist, empfiehlt es sich, den oben genannten Körpern 7 Th. Baumwollsamenöl zuzusetzen.

Rauchschwaches voluminöses Jagdpulver. Nach M. v. Förster (D. R. P. Nr. 83095) besitzen die bisher bekannten Nitropulver in Folge möglichst vollständig ausgeführter Gelatinirung und der

darauf folgenden Art der Fabrikation eine feste, gleichartige Structur und haben, soweit Blättchen oder Würfel in Betracht kommen, eine gerade, glatte Oberfläche. Werden die Blättchen oder Würfel in Patronen eingefüllt, so lagern sie sich dicht auf- und nebeneinander, und es bleibt nur sehr wenig leerer Raum zwischen ihnen. Das Pulver nimmt demgemäss einen sehr kleinen Raum ein, was für den Gebrauch mehrfach Nachtheile und Gefahren hervorbringt. (Vgl. Z. angew. 1895, 573.) Um dem Pulver das gewünschte grosse Volumen zu ertheilen, kann man nach einer bekannten Methode verfahren, indem man die Nitrocellulose unvollständig gelatinirt, d. h. indem man hoch nitrirte und niedrig nitrirte Cellulose untereinander mengt und ein Lösungsmittel, z. B. Alkohol und Schwefeläther, in Anwendung bringt, welches nur die niedrig nitrirte Cellulose (Collodiumwolle) völlig auflöst, die hoch nitrirte Cellulose (Schiesswolle) jedoch nur insoweit, als sich niedrig nitrirte Cellulose in derselben befindet. Die hoch nitrirte Cellulose bleibt also zurück, und zwar grösstentheils in ihrer ursprünglichen Form, und gibt, unbeeinflusst von den weiteren Fabrikationsphasen, den Pulverblättchen die gewünschte, nicht homogene Structur und eine rauhe Oberfläche. Bei dem neuen Verfahren soll nun die unvollständige Gelatinirung der Nitrocellulose nur zu dem Zweck vorgenommen werden, um den herzustellenden Pulverblättchen eine lockere Structur, eine rauhe Oberfläche zu geben und die schnelle und vollständigere Entfernung des Lösungsmittels zu ermöglichen; zur Erzielung des grösseren Volumens wird dagegen eine vollkommen neue Methode angewendet. Es wird nämlich den einzelnen Pulverblättchen eine gebogene, wellenfömige Gestalt gegeben, und dies bewirkt man im Wesentlichen dadurch, dass man die Blättchen verhältnissmässig gross und dünn macht, so dass dieselben sich bei dem möglichst rasch durchzuführenden Trockenprocess leicht werfen und biegen können. Man fertigt z. B. den Pulverbrei aus 20 Proc. Collodiumwolle und 80 Proc. hoch nitrirter Cellulose, knetet diese Masse mit einem Lösungsmittel der Collodiumwolle, bestehend aus 66 Th. Schwefeläther und 34 Th. Alkohol, walzt sie zu dünnen, etwa 0,1 mm starken Bändern aus, schneidet diese in im Verhältniss zu ihrer geringen Dicke grosse Blättchen von z. B. 1,8 × 1,8 mm Grösse und trocknet dieselben möglichst rasch. Durch die unvollständige Gelatinirung entsteht an Stelle der bei früheren Pulvern vorhandenen glatten Oberfläche eine rauhe; ferner verflüchtigt sich durch dieselbe und durch die geringe Dicke der Blättchen bei scharfer Trocknung rasch und vollständig das Lösungsmittel, wodurch wiederum in Zusammenwirkung mit der verhältnissmässig grossen Oberfläche wellenförmig gebogene Blättchen entstehen. Die so entstandenen Blättchen haben eine neue, eigenartige Gestalt, in Folge deren sie sich nicht dicht an- und aufeinander lagern, sondern sich lose aufschichten und einen Raum einnehmen, der grösser oder wenigstens ebenso gross ist, wie eine Menge Schwarzpulver, die die gleich grosse Kraft in der Feuerwaffe ausübt.

Verwerthung der Abfallsäuren in Nitroglycerinfabriken beschreibt O. Guttmann (Z. angew. 1895, *456).

Einige praktische Gesichtspunkte, welche bei der Fabrikation des Nitroglycerins in Frage kommen, bespricht J. E. Blomen (J. Amer. 17, 263).

Prüfung des zur Nitroglycerinfabrikation zu verwendenden Glycerins. Nach G. E. Barton (J. Amer. 17, 277) sind die gewöhnlich vorkommenden Verunreinigungen des Glycerins unorganische Körper und zumal Chlornatrium, Kohlehydrate, Fettsäuren und spec. leichtere Körper, besonders Kohlenwasserstoffe. (Z. angew. 1895, 296.)

Prüfung von Dynamitglycerin. J. Lewkowitsch (Chemzg. 1895, 1423) empfiehlt besonders folgende Probe. 375 g eines Salpetersäure-Schwefelsäuregemisches (bereitet durch Mischen 1 Th. rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 mit 2 Gewichtstheilen reiner concentrirter Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,845 und zuvor in einem verschlossenen Gefässe erkalten gelassen) werden in einem Becherglase von etwa 500 cc Inhalt abgewogen, ein Thermometer, welches während der Nitrirung als Rührer dient, wird hineingestellt und das Becherglas in ein geräumiges, mit kaltem Wasser gefülltes Gefäss gebracht. Ein Strom kalten Wassers circulirt mittels eines starken Gummischlauches, der sorgfältig an die Wandung des Kühlgefässes gelegt wird, in letzterem, so dass das Kühlwasser über den Rand des Gefässes wegläuft. Es ist dringend darauf zu achten, dass der Gummischlauch sicher am Leitungshahn befestigt ist, wenn die Nitrirung in der Nähe des letzteren ausgeführt wird, da es leicht vorkommen kann, dass in Folge eines plötzlichen Druckwechsels im Wasserleitungsrohre der Gummischlauch abgeschleudert wird. Spritzt dann etwas Wasser in das Nitrirgefäss, dann kann die Temperatur leicht bis zum Explosionspunkte steigen. Es ist daher auch am sichersten, ein dünnwandiges Becherglas zu benutzen, dass man im Momente der Gefahr mit dem Thermometer rasch durchstossen kann. — Wenn die Temperatur des Säuregemisches auf etwa 12 bis 15° gefallen ist, lässt man 50 g des zu untersuchenden Dynamitglycerins, das man zuvor in einem mit Ausguss versehenen Becherglase abgewogen hat, tropfenweise in die Säure fallen, unter fortwährendem Umrühren mit dem Thermometer, dessen Stand nach Zusatz eines jeden einzelnen Tropfens beobachtet wird. Da diese Operation nicht ungefährlich ist, ist es für den Ungeübten am besten, sich die Einzelheiten zeigen zu lassen. Ist dies nicht möglich, dann verfährt man langsam genau so wie beschrieben, d. h. man rühre fortwährend um, damit auch nicht eine locale Erwärmung eintrete, und setze nie einen weiteren Tropfen Glycerin zu, ehe nicht die Temperatur unter 25° gefallen ist. Die Temperatur von 30° darf nie überschritten werden. Ist alles Glycerin in die Säure eingetragen, so wird noch weiter gerührt, bis die Temperatur auf 15° gefallen ist, und alsdann das Gemisch von Nitroglycerin und Säuren in einen durchaus trockenen Scheidetrichter übergeführt. Man ist am sichersten, wenn man den Scheidetrichter vorher mit conc. Schwefelsäure ausspült. Wenn das Glycerin gut war, so scheidet sich das Nitroglycerin

rasch über dem Säuregemisch als eine ölige, etwas trübe Schicht aus. Je schneller die Scheidung in zwei, durch eine scharfe Linie markirte Schichten stattfindet, um so besser ist das Glycerin. Wenn Schleier oder Flocken im Nitroglycerin schweben, oder wenn die Scheidung nicht innerhalb 5 bis 10 Minuten erfolgt, oder gar, wenn die Scheidungslinie undeutlich ist in Folge einer wolkigen Zwischenschicht, dann ist das Glycerin für die Zwecke der Dynamitfabrikation unbrauchbar.

Fulminathaltige Zündmasse. H. Maxim (D. R. P. Nr. 81 805) bezweckt die Herstellung einer Zündmasse zur Entzündung grosser Mengen von kräftigen Explosivstoffen, besonders für Lufttorpedos und Projectile, bei denen zur Erzielung der höchsten Zerstörungswirkung eine grosse Menge Zündstoff verwendet werden muss. (Z. angew. 1895, 387.) Nitroglycerin wird mit Pyroxylin bis zur Consistenz des natürlichen Gummis verdickt. Man erzielt dies durch Anwendung von 75 bis 85 Th. Nitroglycerin auf 15 bis 25 Th. Pyroxylin, je nach der gewünschten Steifheit oder Elasticität des Productes. Um die Mischung zu erleichtern, wird eine genügende Menge eines Lösungsmittels für das Nitroglycerin zugesetzt, um die Masse hinreichend weich und teigig zu machen und dadurch ihre innige Mischung mit der gewünschten Menge Knallquecksilber zu ermöglichen. Alsdann wird (75 bis 85 Proc. der Masse) ein Fulminat, am besten Knallquecksilber, zugesetzt. Das angewendete Lösungsmittel, als welches zweckmässig eine leichtflüchtige Flüssigkeit zu wählen ist, besonders Aceton, wird nunmehr verdampft. Die Consistenz, die Elasticität, sowie der Charakter, die Empfindlichkeit der hinterbleibenden Masse kann durch entsprechende Abänderung der Mengenverhältnisse der Bestandtheile wunschgemäss variirt werden. Die Masse lässt sich auch porös oder schwammig herstellen. Zu diesem Zweck wird dieselbe, vor der Verdampfung des flüchtigen Lösungsmittels und sobald sie eine geeignete Consistenz erlangt hat, bei Gegenwart von Luft gut durchgerührt. Auf diese Weise erhält man eine nachgiebige, elastische Zündmasse, welche, selbst wenn zur Ausdehnung oder zum Entweichen ihrer Theilchen kein freier Raum vorhanden ist, in Folge ihrer zahlreichen Poren jedem Drucke leicht nachgibt und daher nicht, wie die nicht porösen, incompressiblen Zündmassen, empfindlich gegen Stoss und Schlag ist. Die gewünschte Porosität der Masse kann ferner auch durch Zusatz eines höher nitrirten Pyroxylins (Trinitrocellulose) in fein vertheiltem Zustande erzielt werden. Der Zusatz erfolgt am besten gleichzeitig mit demjenigen des Fulminats. In diesem Falle muss sich das zur Herstellung des gummiartigen Nitroglycerinkörpers benutzte Pyroxylin in einem niedrigeren Grade der Nitration befinden und ein flüchtiges Lösungsmittel angewendet werden, welches faserartiges hochnitrirtes Pyroxylin nicht auflöst. Für diesen Zweck eignet sich besonders Holzgeist, welcher die niedrigen Nitrirungsstufen des Pyroxylins sehr leicht löst, während er die höheren ungelöst lässt. — Der Zusatz von Nitroglycerin, obwohl er sich aus den angeführten Gründen sehr empfiehlt, ist nicht unbedingt nothwendig. Es lassen sich vielmehr auch ohne dasselbe

gute Resultate erzielen, besonders wenn die Zündmasse in der vorher beschriebenen Weise porös hergestellt wird. Wenn aber das Material weder porös gemacht, noch Nitroglycerin angewendet ist, also das Fulminat einfach mit Collodium (Collodiumwolle) oder gelöstem Pyroxylin (Schiessbaumwolle) gemischt und das Lösungsmittel verdampft wird, so resultirt eine sehr dichte, harte, hornartige Masse, welche die wünschenswerthen Eigenschaften einer Zündmasse nicht besitzt. Die so hergestellte Zündmasse kann durch Rollen, Pressen, Formen oder Schneiden in die ihrem Gebrauche entsprechende Gestalt übergeführt werden. — Die Mischung von Nitroglycerin und Pyroxylin ist an sich sehr unempfindlich gegen Schlag und Stoss und kann durch die bekannten Mittel nicht zur Detonation gebracht werden. Thatsächlich darf man ein solches Gemisch, wenn es 25 Proc. Pyroxylin enthält, als unfähig der Detonation bezeichnen. Wenn dasselbe aber mit einem empfindlicheren Explosivstoff, besonders mit Knallquecksilber, gemengt ist, kann die Explosionsempfindlichkeit durch Steigerung der Quantität dieses Explosivstoffes allmählich erhöht werden. Sehr gute Resultate ergeben sich bei Anwendung gleicher Theile des Fulminates und der Nitroglycerin-Pyroxylinmischung; jedoch ist ein Ueberschuss des ersteren vorzuziehen. — In einigen Fällen ist es wünschenswerth, Moderirmittel, besonders Nitrobenzol, Nitronaphtalin oder einen geeigneten Gummi zuzufügen, was in jedem Stadium des Herstellungsverfahrens geschehen kann. Die Empfindlichkeit gegen Stoss wird dadurch noch weiter herabgesetzt, ohne dass die Verbrennungsgeschwindigkeit wesentlich beeinflusst wird. — Die so hergestellte Zündmasse ist, obwohl sie durch Schlag zur Entzündung gebracht werden kann, viel weniger empfindlich gegen einen solchen als das reine Fulminat oder die bisher bekannten Mischungen desselben mit anorganischen Stoffen. Die Masse ist besonders vortheilhaft wegen der ausserordentlich grossen Wärmemengen, welche durch das Nitroglycerin bei seiner Verbrennung entwickelt werden, während der gummiartige, elastische Charakter der Masse sie genügend unempfindlich gegen Stoss macht, so dass sie mit Sicherheit aus den Geschützen geschleudert werden kann.

Explosionen der Schiesswollpulver werden besprochen (Z. angew. 1895, 527).

Dynamitexplosion bei Cleve am 19. März 1895 beschreibt A. Frank (Verh. Gewerbfl., Sitzb. 1895, 198). Die Veranlassung zu derselben ist noch nicht bekannt.

Patronenhülse für hygroskopische, auf der Verwendung von Ammonsalpeter beruhende Sicherheitssprengstoffe von J. Kolonits (D. R. P. Nr. 83313) besteht aus Papier mit Metallauflage, zum Zweck, eine vollständig wasserdichte und die Flammsicherheit des Sprengschusses nicht beeinträchtigende Schutzvorrichtung zu erhalten. Die bei Herstellung der Hülse nach aussen gekehrte Metallfolie hält alle Feuchtigkeit von der eingehüllten Patrone ab und das nach innen gekehrte, entsprechend stark gewählte Papier gibt der Patrone die nöthige Festigkeit. Versuche haben ergeben, dass

Papier allein die Sicherheit des Sprengstoffes gegen Zündung explosibler Gase in keiner Weise beeinträchtigt. Da jedoch Papier allein den Sprengstoff vor Feuchtigkeitsanziehung, ja selbst vor dem Zerfliessen nicht schützen kann, wird die feste Papierhülse mit der die Feuchtigkeit abschliessenden Metallauflage verbunden. Die Metallauflage kann dabei verhältnissmässig dünn gewählt werden. Selbst bei Verwendung mehrerer mit derartigen Schutzhülsen versehener Patronen bieten die Metallzwischenlagen an den Kopfenden so geringen Widerstand, dass die Fortpflanzung der Zündung von einer Patrone zur anderen nicht beeinträchtigt wird.

Eine Zündschnur, bei welcher die der angegebenen Brenndauer entsprechende Schnurlänge durch äusserlich sichtbare Merkmale gekennzeichnet ist, empfiehlt L. H. Rentzsch (D. R. P. Nr. 83306).

Dynamitpatronen-Zünder, dessen Hülse zwecks leichteren Einsetzens in die Dynamitmasse zugespitzt ist, beschreibt W. P. Ferguson (D. R. P. Nr. 81211).

Sicherheitszünder für Zündschnuren. Nach M. Lemcke (D. R. P. Nr. 82925) bilden die Diazosulfosäuren des Benzols und Naphtalins, wie auch ihre Substitutionsproducte und die dinitrokresolsauren Salze Körper, deren Zersetzungstemperaturen sehr niedrig liegen (50° bis 150°), eine Reihe von Stoffen, welche die Eigenschaft haben, bei ihrer Zersetzung ohne sichtbares Glühen zu verbrennen. Dieses Verhalten lässt diese Verbindungen zur wettersicheren Zündung von Knallsätzen und Pulverzündschnuren äusserst geeignet erscheinen. Wie man bei jeder brennenden Zündschnur, die gut gearbeitet ist, beobachten kann, ist, sobald die Zersetzung der Pulverseele 3 bis 5 cm weit stattgefunden hat, jede Gefahr einer Zündung der Schlagwetter ausgeschlossen, da die Zersetzung der Pulverseele beim Weiterbrennen vollständig gefahrlos stattfindet, indem nämlich die anfangs hervorbrechende Stichflamme durch die bei der Verbrennung sich bildende Kohlenmasse unschädlich gemacht wird. Alle angeführten leicht entzündlichen Verbindungen haben nun die Eigenschaft, bei ihrer Zersetzung eine starke voluminöse Kohle zu hinterlassen, und es genügt schon eine geringe, mit der Pulverzündschnur verbundene Vorgabe dieser Körper, um ein Durchschlagen der Stichflamme der Pulverzündschnur vollständig zu vermeiden. Die bei der Verbrennung dieser Verbindungen sich bildende Kohlenmasse wirkt durch ihre Porosität genau so wie das Drahtgeflecht der Sicherheitslampe. Die oben angeführten, bei niederer Temperatur verbrennenden Körper sind aber nur dann im Stande, eine gewöhnliche Zündschnur zu entzünden, wenn der Pulverseelendurchmesser mindestens dreimal so stark ist wie derjenige der gebräuchlichen Schnuren. Um jedoch eine genaue Uebertragung der Zündflamme auf die Pulverseele einer gewöhnlichen Schnur mit geringem Seelendurchmesser herbeizuführen, bedient man sich zweckmässig einer kleinen aus 1 Th. chlorsaurem Kali und 3 Th. Zucker bestehenden Zündpille, welche zwischen Zündschnur und der flammenlos brennenden Masse eingeschaltet wird.

Füllvorrichtung für Zündhütchen beschreibt V. Adler (D. R. P. Nr. 79562). Zur Herstellung von Dauermunition ist es nöthig, dass die Zündsatzmaterialien in trockenem Zustande in die Zündkapseln eingepresst werden. Dies setzt aber voraus, dass der Zündsatz, um verarbeitbar zu sein und eine möglichst gleichförmige Dosirung zu gestatten, ein gleichförmiges Korn habe. Die Herstellung des Zündsatzes in dieser Beschaffenheit bietet jedoch ebenso wie die spätere Verarbeitung desselben in trockenem Zustande mannigfache Gefahren, und diese Gefahren werden durch die in neuerer Zeit verlangte äusserst kräftige, durch hohe Entzündungstemperatur ausgezeichnete Initiativzündung (für schwer entzündliche Pulver) noch mehr gesteigert, weil diese Zündung die Verwendung von äusserst reactionsfähigen Stoffen, wie amorphen Phosphor, wie Phosphor-, Cyan-, Rhodanverbindungen u. s. w., zur Voraussetzung hat. Um diese Gefahren möglichst zu mässigen, werden die Bestandtheile der Zündmasse, wie amorpher Phosphor, das Schwefel-, Phosphor-, Cyan- oder Rhodanmetall u. s. w., sowie der jeweilig verwendete Sauerstoffträger, wie chlorsaures oder überchlorsaures Kali, Salpeter u. s. w., und endlich das etwa verwendete Frictionsmittel (Glas, Porzellan, Quarz u. s. w.) einzeln oder gemengt, sofern das Gemisch keine oder wenigstens keine grössere Gefahr bietet, in üblicher Weise auf die erforderliche Korngrösse gebracht. Die so getrennten Bestandtheile werden erst unmittelbar vor ihrer Verarbeitung in den erforderlichen Mengen durch blosses wiederholtes Zusammenlaufen in einem Sieb oder in sonst geeigneter Weise zu einem losen gleichförmigen Gemenge vereinigt und sodann in verhältnissmässig geringeren, keine grössere Gefahr bietenden Mengen auf die Dosirplatten gebracht, in die Zündkapsel vertheilt und hierauf eingepresst. Die Beseitigung der Gefahr liegt darin, dass der innige Contact zwischen den einzelnen Partikelchen der Zündmassebestandtheile, wie er durch ein vorhergehendes inniges Mischen der fein gepulverten Zündstoffmaterialien und darauffolgendes Körnen entsteht, vermieden und derselbe durch ein loses Nebeneinanderlagern der gekörnten Bestandtheile ersetzt wird, was überdies den grossen Vortheil bietet, dass man auch äusserst brisante Stoffe für Zündmasse verarbeiten kann. — Soll nun aber auch bei noch mehr gesteigerter Empfindlichkeit der Zündmasse die Gefahr verringert werden, so werden die gekörnten Bestandtheile der Zündmasse, und zwar jeder einzelne für sich oder jene Gemenge von mehreren derselben für sich, die als solche keine oder nur eine geringe Gefahr bieten, behufs Dosirens in die Löcher der Dosirplatte gebracht. Der Inhalt dieser Platten bezw. die Füllung der Löcher derselben wird in die entsprechend grösseren Vertiefungen einer Mischplatte allmählich durch Umleeren oder mittels Schieberanordnung eingetragen und durch wiederholtes Wenden der mit einer Kautschuk- oder Lederauflage bedeckten Mischplatte in den Vertiefungen derselben das erwähnte lose Mengen der Bestandtheile nur in jenen Mengen bewirkt, die der Füllung einer Zündkapsel entsprechen, so dass hier die gefährlichen Folgen einer Explosion auf ein Minimum reducirt erscheinen. Der Inhalt

der Mischplatte wird dann in gebräuchlicher Weise in die Zündkapsel übergefüllt und eingepresst. (Z. angew. 1895, 145.)

Elektrischer Zünder von Gaupiliat & Cp. (D. R. P. Nr. 81 582) ist dadurch gekennzeichnet, dass die von der Zündladung umhüllten Enden der Stromleitungsdrähte in mit einem entflammbaren Satz überzogene oder aus einem leitend gemachten entflammbaren Satz hergestellte Stromschlussstücke ausgehen, von denen mindestens eines auf der dem anderen zugekehrten Seite rundlich oder verjüngt gestaltet ist, so dass die durch federnde Gestaltung der Drahtstücke erhaltene Berührung der beiden Schlussstücke nur in einem zur Umwandlung des Stromes in Wärme führendem Maasse stattfindet.

Detonationszündung mit Rücksicht auf ihre Verwendung in Schlagwetter führenden Gruben bespricht J. v. Lauer (Oesterr. Bergh. 1895, 511). Darnach sollten bei Sprengungen in Schlagwettergruben nachstehende Punkte besonders beachtet werden:

1. Die Detonation des zu verwendenden Sprengmittels ist mit entsprechend kräftigen Sprengkapseln einzuleiten, weshalb bei Anwendung eines neuen Explosivs vorerst die betreffende Sprengkapselnummer durch Versuche überprüft oder ermittelt werden muss.

2. Die Sprengkapseln müssen den Knallsatz verdämmt haben, weil nur solche Kapseln sichere Gewähr bieten, dass ihre Knallsatzmengen unvermindert bleiben.

3. Die Sprengkapseln sind bei starkem Verbrauche vor ihrer Uebernahme zu prüfen, damit nur vollkommen tadellose Sprengkapseln von gleichmässiger Wirkung zur Verwendung gelangen.

4. Sprengkapseln sind vor ihrer unmittelbaren Verwendung wo thunlich nachzutrocknen.

5. Sprengkapseln sind an ihrer Verbindungsstelle mit dem Zünder mit wasserdichter Pasta abzudichten, sobald die Zündung im feuchten oder nassen Mittel erfolgt.

Weitere Mittheilungen desselben (das. S. 226) führen zu folgenden Schlüssen:

1. Die Zündung der Bohrlochladungen mittels Sicherheitszündschnure wäre in Schlagwetter führenden Gruben zu untersagen; es wäre denn, dass ein verlässliches und ungefährliches Anfeuerungsmittel für diese Zündschnure gefunden wird, welches das Funkensprühen der Zündschnure ungefährlich macht.

2. Die Entzündung der Bohrschüsse hätte zu geschehen und zwar:

a) auf elektrischem Wege, wenn hierzu ein eigens geschultes, technisch gebildetes Personal zur Verfügung steht, oder

b) mittels Frictionszünder, wenn für die Schiessarbeit nur Schiessmeister verwendet werden.

3. In Schlagwetter führenden Gruben sollen Bohrlöcher bis zur etwaigen Ermittelung besonderer Sicherheitssprengstoffe nur mit Dynamiten oder diesen ebenbürtigen brisanten Sprengmitteln geladen werden.

4. Die Anwendung von Schwarzpulver zum Laden solcher Bohrlöcher ist gefährlich, wäre daher nicht zu gestatten.

5. Die Bohrlochladungen sollen stets minimal sein und wären dieselben mittels der für jede Grube approbirten Ladungsscala festzusetzen.

Percussionszündung mit Rücksicht auf ihre Verwendung in Schlagwetter führenden Gruben bespricht eingehend J. v. Lauer (Oesterr. Bergh. 1895, *694); er gelangt zu folgenden Schlüssen:

1. Der Percussionszünder, obwohl er wie der Frictionszünder die Ladung erst im Innern des Bohrloches zündet, steht letzterem insofern nach, als er gefährliche Versager liefert, die bei Anwendung von Frictionszündern gänzlich ausgeschlossen sind.

2. Functionirt der Percussionszünder keinesfalls so gut wie der Frictionszünder, denn ersterer versagt bisher noch öfters als letzterer.

3. Auch bezüglich seiner Handhabung kann nicht gesagt werden, dass der Percussionszünder den Frictionszünder übertreffe, er kommt diesem höchstens gleich. Unzweifelhaft aber ist das Princip der Frictionszündung für Zündungen in Schlagwetter führenden Gruben jenem der Percussionszündung — wobei ein Stift in den Knallsatz getrieben wird — überlegen.

Sprengarbeit in Schlagwettergruben. L. Jaroljmek (Bergh. J. 1895, 351) bringt in das Bohrloch ausser dem Sprengmittel noch andere Stoffe, z. B. gebrannten Kalk, welche Wärme entwickeln und den explodirenden Sprengstoff mit einer Dampfhülle umschliessen. (Vgl. Oesterr. Bergh. 1895, 624.)

Sprengstoffe für Schlagwettergruben bespricht R. Lamprecht (Oesterr. Bergh. 1895, 1). Gewöhnliches Schwarzpulver ist von den Schlagwettergruben so ziemlich verbannt, da durch den Gebrauch desselben zahlreiche Schlagwetter- und Kohlenstaubexplosionen verursacht wurden. Comprimirtes Schwarzpulver, welches im Rossitzer Revier vielfach verwendet wird, hat wohl den Vortheil, dass es handsamer und bei etwas grösserer Wirkung verhältnissmässig billiger ist, als das gewöhnliche Schwarzpulver, doch bietet es bei Vorhandensein von Schlagwettern erhöhte Gefahr. Von den Nitroglycerin-Präparaten ist Dynamit in den österreichischen und ungarischen Schlagwettergruben in grosser Anwendung. Es wird durch den Gebrauch von Dynamit die Gefahr der Schlagwetterexplosionen wohl erheblich beschränkt, aber nicht beseitigt. — Die Verwendung des Wasserbesatzes bezw. der Wasserpatronen in Verbindung mit brisanten Sprengmitteln bietet wohl ein sehr sicheres Mittel, um Schlagwetter- und Kohlenstaubexplosionen hintanzuhalten, doch findet derselbe wegen der grossen Sorgfalt, welche sowohl die Verladung als der Besatz erfordert, um die gewünschte Wirkung zu erzielen, in Oesterreich-Ungarn nur sporadische Verbreitung; ebensowenig konnte sich der Moosbesatz einbürgern. — Von Sicherheitssprengstoffen fand das Soda-Wetterdynamit im Ostrau-Karwiner Revier grosse Verbreitung. Im Allgemeinen jedoch haben die Soda-Wetterdynamite trotz der Empfehlungen der Schlagwettercommissionen wenig Eingang gefunden. Man klagt besonders über die geringe Beständigkeit dieses Präparates. Es darf nicht länger als 4 Wochen lagern, da sonst die Sprengkraft bedeutend abnimmt; die Brisanz selbst ist eine geringe, da durch die bedingte grosse Abkühlung der Gase auch die Kraft des Explosivs vermindert wird; dieselbe ist ungefähr doppelt so gross wie die des gewöhnlichen Schwarzpulvers. Ferner wird bei grosser Hitze die Sicherheit eine illusorische, da die Krystallsoda schon bei einer Lufttemperatur von unter 34° das Krystallwasser verliert. Auch ist es im Verhältnisse zu anderen Dynamitsorten kostspielig. Trotz all dieser

Mängel ist Wetterdynamit von allen brisanten Sprengstoffen für Schlagwettergruben noch der am meisten zu empfehlende, da er der sicherste Sprengstoff und unter den „wettersicheren“ Sprengstoffen auch der brisanteste ist. — Die Verwendung von Sprengstoffen, welche in ihrer Zusammensetzung Ammoniumnitrat enthalten, bietet in explosiven Gasgemengen grosse Sicherheit. Die meisten Versuche werden derzeit mit Favier gemacht. Wie bekannt, ergaben die in Rossitz durchgeführten Versuche äusserst günstige Resultate bezüglich Brisanz und Sicherheit, während in Ostrau die im Beisein des Vertreters der Favier'schen Firma durchgeführten Versuche wohl grosse Brisanz, aber nicht die erwartete Sicherheit ergaben. Frei liegende Schüsse brachten Schlagwettergemische von 4 Proc. CH_4 zur Explosion. — Es soll nun seitens der Nobel'schen Firma den in Rossitz und Ostrau tagenden Schlagwetter-Commissionen ein neuer Sprengstoff zur Prüfung vorgelegt werden. Derselbe wird eine ähnliche Zusammensetzung wie Favier, aber eine geringere Brisanz, gleich der des Dynamit Nr. II haben, da diese Brisanz für die Kohlengewinnung als genügend erachtet wird. — Sämmtliche brisante Sprengstoffe haben die unangenehme Eigenschaft, dass sie zuweilen nicht explodiren, sondern mit einer heissen Flamme verbrennen (deflagriren). Ferner steht bei allen Sicherheitssprengstoffen die Sicherheit im umgekehrten Verhältnisse zur Brisanz. Man kann die Brisanz zum Maassstabe der Gefahr bei allen bis jetzt bekannten Sicherheitssprengstoffen machen. Je schlagwettersicherer der Sprengstoff ist, desto schwerer ist er in Folge der beigemischten unexplodirbaren Ingredienzien zur Explosion zu bringen, desto stärkere Sprengkapseln müssen in Anwendung kommen. Je stärker letztere genommen werden, desto mehr ähneln sie selbst kleinen Patronen von Sprengstoffen, die wieder alle Gefährlichkeiten der letzteren in sich fassen.

Untersuchung von Sicherheitssprengstoffen. Dem englischen Berichte[1]) entnimmt F. Pospisil (Oesterr. Bergh. 1895, 536) u. A. folgende Angaben. Geprüft wurden in Luft und brennbaren Gasen mit Ausschluss von Kohlenstaub die nachfolgenden Sicherheitssprengstoffe:

1. Bellit, ein Gemenge von 80 Th. Ammoniumnitrat und 20 Th. Metadinitrobenzol.
2. Securit, ein Gemenge von 80 Th. Ammoniumnitrat und 17 Th. Dinitrobenzol, 3 Th. Ammoniumoxalat.
3. Ammonit, ein Gemenge von 87½ Th. Ammoniumnitrat und 12½ Th. Dinitronaphtalin.
4. Roburit, ein Gemenge von 87 Th. Ammoniumnitrat und 13 Th. Chlordinitrobenzol, Spuren von Ammoniumcarbonat und Chlornitronaphtalin.
5. Carbonit, ein Gemenge von 25 Th. Nitroglycerin, 30 Th. Kalinitrat, 4 Th. Bariumnitrat, 40 Th. Holzmehl und 1 Th. Natriumnitrat.

---

1) North of England Institute of Mining and Mechanical Engineers. Report of the Proceedings of the Flamless Explosives Committee. Part I: Air and combustible gases.

6. Ardeer Pulver, ein Gemenge von 33¾ Th. Nitroglycerin, 11¼ Th. Kieselguhr, 55 Th. Magnesiumsulfat und Kaliumnitrat.

7. Westfalit, ein Gemenge von 95 Th. Ammoniumnitrat und 5 Th. Schellack.

Die Brisanzen wurden nach der Trauzel-Methode ermittelt und den relativen Stärken entsprechende Gewichtsmengen bei allen vergleichenden Versuchen beibehalten, und zwar: Bellit 1 Unze (28,3 g), Securit 1 Unze (28,3 g), Ammonit 1⅛ Unzen (31,8 g), Roburit 1¼ Unzen (35,3 g), Carbonit 2½ Unzen (70,8 g), Ardeer Pulver 3¾ Unzen (106,1 g). Mit den genannten 7 Sprengstoffen wurden a) vergleichende Versuchsreihen mit besetzten und unbesetzten Schüssen in Luft, explosiblen Gemengen mit Leuchtgas mit Luft und Grubengas mit Luft bei verschiedenen Procenten ausgeführt; b) den Fällen verzögerter Entzündung der Sprengstoffe ein besonderes Augenmerk gewidmet; c) die Flammenlängen unbesetzter Schüsse in Luft, in 4-, 6-, 8- und 10proc. Gemengen von Leuchtgas mit Luft als auch in solchen von 11,6 Proc. Grubengas und Luft gemessen. Sprengkapseln von 1 g und 2 g wurden einzeln und mehrere auf einmal in 10 Proc. Grubengasgemengen untersucht. Sämmtliche Fälle unvollkommener Detonation der Sicherheitssprengstoffe in der Versuchskanone wurden geprüft und die Rückstände untersucht. Man fand, dass 1 g und 2 g Kapseln explosible Gemenge zünden, und zwar wurden solche von Leuchtgas und Luft in 16 Proc. der Fälle und jene von Schlagwettern und Luft in 7 Proc. der Fälle gezündet. Bezüglich der Besatzlängen wurde festgestellt, dass über 7,5 cm Besatzlänge die Sicherheit nicht mehr im Verhältniss der Besatzlänge wachse; doch dürfte sich dieses Verhältniss bei Gesteinsbohrlöchern anders stellen als bei dem glatten Kanonenbohrloch. Die 7 Sicherheitssprengstoffe verhielten sich gegen brennbare Gase bei den im Verhältniss zu ihrer Brisanz stehenden erwähnten Ladungsmengen im Ganzen und Grossen folgendermaassen:

Sprengstoffe	Ladungsmenge	Unbesetzt in		Besetzt in	
		8 Proc. Leuchtgas	11,6 Proc. Grubengas	10 Proc. Leuchtgas	10 u. 11,6 Proc. Grubengas
Bellit . . .	28,3 g	Zündung	keine Zündung	Zündung	keine Zündung
Securit . .	28,3 „	„	Zündung	„	„
Ammonit . .	31,8 „	„	„	„	„
Roburit . .	35,3 „	„	keine Zündung	„	„
Carbonit . .	70,8 „	„	„	„	„
Ardeer Pulver	106,1 „	„	Zündung	„	„
Westfalit . .	42,4 „	keine Versuche angestellt	„	„	„

Versuche über das Verhalten der im Oberbergamtsbezirk Dortmund beim Grubenbetrieb verwandten Sprengstoffe gegenüber Schlagwetter und Kohlenstaub, ausgeführt in der Versuchsstrecke der Westfälischen Berggewerkschaftskasse auf

der Zeche Consolidation, Schacht I, bei Schalke in Westfalen, bespricht Winkhaus (Glf. 1895, 560). Die untersuchten Sprengstoffe hatten nach Brookmann folgende Zusammensetzung:

I. als nicht zu den sogen. Sicherheitssprengstoffen gehörig:

1. Gelatine-Dynamit,
2. Guhr-Dynamit,
3. Gesteins-Carbonit[1]).

II. als Sicherheitssprengstoffe:

1. Wetter-Dynamit aus der Schlebuscher Dynamitfabrik der Dynamit-Actiengesellschaft vorm. Alfred Nobel & Cp. in Hamburg, bestehend aus

52,9 Proc. Trinitroglycerin,
32,7 „ Bittersalz ($MgSO_4 + 7H_2O$),
14,4 „ Guhr.

2. Carbonit für Kohle nach Angabe des Fabrikanten der Carbonitfabrik in Schlebusch, bestehend aus

25 Proc. Nitroglycerin,
34 „ Kalisalpeter,
38,5 „ Roggenmehl,
1 „ Holzmehl,
1 „ Barytsalpeter,
0,5 „ Natrium bicarbonicum.

Die chemische Analyse einer Probe desselben ergab einen Nitroglyceringehalt von 29,5 Proc.

3. Securit von den Cöln-Rottweiler Pulverfabriken, bestehend aus

29,0 Proc. Amm. und Dinitrobenzol,
37,0 „ Ammoniaksalpeter,
34,0 „ Kalisalpeter.

4. Roburit von der Roburitfabrik in Witten a. d. Ruhr, bestehend aus

17,8 Proc. Dinitrobenzol,
79,2 „ Ammoniaksalpeter,
0,3 „ Salmiak und schwefelsaurem Ammoniak,
2,7 „ Feuchtigkeit (in Folge langen Lagerns der Probe).

5. Westfalit aus der Westfalitfabrik in Sinsen, der Westf.-Anhalt. Sprengstoff-Actiengesellschaft in Coswig gehörig, bestehend aus

94,0 Proc. Ammoniaksalpeter,
5,4 „ Harz
0,1 „ Chlorammoniak,
0,4 „ schwefelsaurem Ammoniak,
0,1 „ Schmutz.

6. Dahmenit der Castroper Sicherheitssprengstoff-Actiengesellschaft in Castrop, bestehend aus

93,3 Proc. Ammoniaksalpeter,
4,8 „ Naphtalin,
1,6 „ chlorsaurem Kali,
0,1 „ Chlorammoniak,
0,2 „ schwefelsaurem Ammoniak.

---

1) Nach Angabe des Fabrikanten zusammengesetzt aus

68,0 Proc. Nitroglycerin,
17,0 „ Kieselguhr,
10,5 „ Kalisalpeter,
3,5 „ Roggenmehl,
1,0 „ Russ.

7. Progressit aus der Roburitfabrik in Witten a. d. Ruhr, bestehend aus
89,1 Proc. Ammoniaksalpeter,
4,7 „ salzsaurem Anilin,
6,0 „ schwefelsaurem Ammoniak,
0,2 „ Schmutz.

Versuche ergaben, dass 1. die Zündkapseln allein nicht im Stande sind, explodirbare Schlagwettergemische zur Entzündung zu bringen, 2. der die Explosionskammer bildende Papierrahmen durch die Schussflamme nicht in Brand gesteckt wird, 3. bei den sogenannten Sicherheitssprengstoffen verschiedene Ergebnisse erzielt werden, je nachdem die Sprengstoffladung bis zum Mundloch des Mörser-Bohrloches heranreicht oder auf dem Grunde desselben sich befindet, so dass vor der Patrone ein freier Raum bleibt. Im ersteren Falle erscheinen die Bedingungen weit kritischer, was sich dadurch erklärt, dass bei einigen Sprengstoffen eine vor denselben befindliche Bohrlochpfeife von 150 mm bis 180 mm Länge nicht im Stande ist, die Flammenentwickelung so stark zu dämpfen, dass eine Zündung der Explosionsatmosphäre weniger leicht eintritt, wogegen sich ein günstiger Einfluss dieser Bohrlochpfeife bei den sehr kurzflammigen Sicherheitssprengstoffen bemerkbar macht. Von wesentlichem Einfluss sind auch die mit Paraffin getränkten Patronenhülsen der Sprengstoffe Westfalit und Dahmenit, und zwar ist dieser Einfluss ungünstig, weil die bei der Explosion des Sprengstoffs entwickelte Temperatur eine derartig hohe ist, dass die Paraffinmasse der Patronenhülse zur Vergasung und zur Entzündung gebracht wird, in Folge dessen eine längere und heissere Schussflamme entsteht, welche auch bei verhältnissmässig kleinen Ladungen die Kohlenstaubatmosphäre zu entzünden im Stande ist. Flammenerscheinungen waren bei sämmtlichen Sprengstoffen mehr oder weniger stark zu beobachten. Besonders intensiv erwiesen sich diejenigen des Gesteins-Carbonits, des Guhr- und Gelatine-Dynamits. Kurze Stichflammen entwickeln die Sicherheitssprengstoffe; beim Kohlen-Carbonit wurde nur ein ganz schwacher Lichtschimmer bemerkt. Das Verhalten der Sprengstoffe war: s. Tabelle S. 473.

Wärmeentwickelung bei der Explosion von Sprengstoffen bestimmten W. Macnab und E. Ristori (Mitth. Geniewes. 1894, 93); 1 g gibt: s. die 1. Tabelle S. 474.

Das englische Jagdpulver SS besteht aus Nitrolignin, gemengt mit Baryumnitrat und Nitrobenzol. Das Troisdorfer Pulver, sowie die französische Marke BN sind wesentlich gelatinirte Nitrocellulose, bei ersterem mit Graphit geschwärzt. Das Rifleite-Pulver ist Nitrocellulose mit Nitrobenzin; Cordit besteht aus 58 Proc. Nitroglycerin, 37 Proc. Schiessbaumwolle und 5 Proc. Vaseline; Ballistite sind aus Nitrocellulose und Nitroglycerin zusammengesetzt; das deutsche enthält von ersterer mehr als 50 Proc. und ist mit Graphit geschwärzt, das italienische enthält beide Bestandtheile in gleicher Menge und ist mit 0,5 Proc. Anilin gefärbt. Nitroglycerin ergibt ausser den beiden in der Tabelle angeführten permanenten Gasen auch noch 4 Proc. Sauerstoff. — Bei den verschiedenen

Sprengstoff	Mindestladungen (in g), um eine Zündung zu erzielen								Anmerkung
	bei Kohlenstaub ohne Schlagwetter		bei Kohlenstaub mit etwa $2^1/_4$ Proc. CH_4		ohne Kohlenstaub bei $6^1/_4$ Proc. Schlagwetter		mit Kohlenstaub bei $6^1/_4$ Proc. Schlagwetter		
	1. Versuchsreihe	2. Versuchsreihe	1. Versuchsreihe	2. Versuchsreihe	1. Versuchsreihe	2. Versuchsreihe	1. Versuchsreihe	2. Versuchsreihe	
Gelatine-Dynamit	100	100	75	75	50	n. vers.	45	n. vers.	
Guhr-Dynamit	125	nicht versucht	75	n. vers.	58	n. vers.	80	n. vers.	
Gesteins-Carbonit	123	n. vers.	111	n. vers.	81	n. vers.	n. vers.	n. vers.	
Securit	100	n. vers.	50	n. vers.	150	n. vers.	n. vers.	n. vers.	
Wetter-Dynamit	342	bei 462 g k. Zündg.	200	357	68	76	51	72	
Roburit	300	300	152	152	154	122	130	n. vers.	
Westfalit	bei 496 g keine Zündung[1])	bei 500 g k.Zündg.[2])	300	bei 653 g k. Zündg.	251	254	250	n. vers.	in nicht paraffinirte Hülsen umgefüllt
Dahmenit	bei 496 g k.Zündg.[3])	—[4])	350	bei 456 g k. Zündg.	251	257	250	n. vers.	in nicht paraffinirte Hülsen umgefüllt
Progressit	bei 440 g k. Zündg.	[5])	bei 400 g k. Zündg.	[6])	550	n. vers.	560	381	in nicht paraffinirte Hülsen umgefüllt
Kohlen-Carbonit	bei 445 g k. Zündg.	n. vers.	bei 446 g k. Zündg.	n. vers.	bei 600 g k. Zündg.				in nicht paraffinirte Hülsen umgefüllt
Dahmenit A	bei 502 g k. Zündg.	n. vers.	bei 506 g k. Zündg.	n. vers.	bei 506 g k. Zündg.	n. vers.	n. vers.	bei 562 g k. Zündg.	Original-Patronen

1) In Original-Patronen bei 250 g Zündung.
2) In Original-Patronen bei 174 g Zündung.
3) In Original-Patronen bei 250 g Zündung.
4) In Original-Patronen bei 290 g Zündung.
5) In Original-Patronen bei 333 g Zündung.
6) In Original-Patronen bei 302 g Zündung.

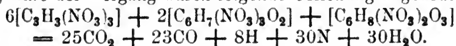
Benennung des Explosivstoffes	Wärme	Perman. Gase	Wasserdämpfe	Ges. Vol. der Gase ber. auf 0° u. 760 mm	Permanente Gase in Proc.					Coëfficient der potenc. Energie
					CO_2	CO	CH_4	H	N	
	cal.	cc	cc	cc						
Englisches Jagdpulver SS	799	584	150	734	18,2	45,4	0,7	20,0	15,7	586
Troisdorfer Pulver	943	700	195	895	18,7	47,9	0,8	17,4	15,2	844
Rifleite-Pulver	864	766	159	925	14,2	50,1	0,3	20,5	14,9	799
Französisches Pulver BN	833	738	168	906	13,2	53,1	0,7	19,4	13,6	755
Englisches Cordit	1253	647	235	882	24,9	40,3	0,7	14,8	19,3	1105
Deutsches Ballistit	1291	591	231	822	33,1	35,4	0,5	10,1	20,9	1061
Italienisches Ballistit	1317	581	245	826	35,9	32,6	0,3	9,0	22,2	1088
Nitroglycerin	1652	464	257	741	63,0	—	—	—	33,0	1224
Nitrocellulose mit 13,30 Proc. N	1061	673	203	876	22,3	45,4	0,5	14,9	16,9	929
Gemenge von 50 Proc. Nitrocellulose mit 50 Proc. Nitroglycerin	1410	550	247	797	41,8	27,5	—	6,0	24,7	1124
Gemenge von 80 Proc. Nitrocellulose und 20 Proc. Nitroglycerin	1159	637	227	864	26,6	40,8	0,1	12,0	20,5	1001
Gemenge von 35 Proc. Nitrocellulose, 5 Proc. Vaseline und 60 Proc. Nitroglycerin	1280	627	236	863	26,7	39,8	0,5	12,8	20,8	1105

Benennung des Explosivstoffes	Zusammensetzung in Gewichtsprocenten				Zusammensetzung der Verbrennungsproducte in Gewichtsprocenten						
	C	O	H	N	CO_2	CO	CH_4	O	H	N	H_2O
Nitroglycerin	15,7	63,0	2,3	18,8	57,6	—	—	2,7	—	18,8	20,7
Nitrocellulose mit 13,3 Proc. N	24,58	57,68	2,73	13,6	29,27	38,52	0,24	—	0,86	13,6	16,3
Ballistit, bestehend aus 50 Proc. Nitrocellulose und 50 Proc. Nitroglycerin	21,15	60,67	2,67	15,58	41,0	23,1	0,08	—	0,4	15,58	20,01
Gemenge aus 80 Proc. Nitrocellulose und 20 Proc. Nitroglycerin	23,11	58,98	2,71	15,84	33,4	32,6	0,04	—	0,7	15,84	18,2
Cordit (engl.)	22,91	57,72	2,95	15,19	31,76	32,68	0,32	—	0,86	15,19	18,08
Ballistit (ital. und span.)	21,47	60,83	2,68	15,80	41,11	23,76	0,12	—	0,47	15,8	19,69

Ballistiten nimmt mit der höheren Nitrirung auch die entwickelte Wärmemenge zu, wogegen das Volumen der sich bei der Explosion entwickelnden Gase abnimmt. Ferner ist an der Zusammensetzung der sog. permanenten Gase Kohlensäure mit einem um so grösseren Procentsatz betheiligt, je grösser im bezüglichen Ballistit der Gehalt an Nitroglycerin ist, in welchem Falle anderseits die proc. Menge von Kohlenoxyd und Wasserstoff eine Verminderung erfährt. Indessen kann ein Zusatz von Vaseline diese Resultate bedeutend beeinflussen. So entwickelte bei der Verbrennung 1 g Sprengstoff, bestehend aus 60 Proc. Nitrocellulose (mit 13,3 Proc. N) und 40 Proc. Nitroglycerin 1347 cal; wurden aber 5 Proc. Vaseline beigesetzt, so dass der Sprengstoff aus 55 Proc. Nitrocellulose, 5 Proc. Vaseline und 40 Proc. Nitroglycerin bestand, so entwickelte derselbe nur 1134 cal. Dasselbe Resultat, d. h. eine Verminderung der entwickelten Wärme um rund 200 cal, wurde durch Zusatz von 5 Proc. Vaseline auch bei anderen Mengungsverhältnissen der beiden Hauptbestandtheile der Sprengpräparate erzielt.

Beim Abbrennen von Sprengpräparaten in einem luftgefüllten, geschlossenen Raume findet die Verbrennung um so vollkommener statt, je kleiner die Ladung ist, die entwickelten relativen Wärmemengen verhalten sich umgekehrt. So z. B. wurden ermittelt bei 2 g Ladung 1587 cal, bei 6 g Ladung aber nur 1380 cal. Zum Vergleich zwischen der Zusammensetzung der Sprengstoffe und ihren Verbrennungsproducten dient vorstehende Tabelle (siehe S. 474 unten).

Demnach müssen bedeutende chemische Umsetzungen stattfinden, um aus der ursprünglichen Zusammensetzung der Sprengstoffe die verschiedenen Verbrennungsproducte entstehen zu lassen. Zum Beispiel für ein Ballistit, bestehend aus 50 Proc. Nitroglycerin und 50 Proc. Nitrocellulose, wäre der Vorgang durch folgende Gleichung angedeutet:



$$6[C_3H_3(NO_3)_3] + 2[C_6H_7(NO_3)_3O_2] + [C_6H_8(NO_3)_2O_3] = 25CO_2 + 23CO + 8H + 30N + 30H_2O.$$

Phosphate und künstliche Düngemittel.

Phosphoritbergbau in Nassau lieferte im J. 1894 2340 t Phosphorit, davon Edelsberg bei Weilburg 926 t, Allendorf bei Merenberg 570 t, Niedertiefenbach 450 t, Ahlbach bei Limburg 258 t.

Algierische Phosphate bespricht H. Malbot (C. r. 121, 442).

Die Phospatminen von Tébessa im algerischen Departement Constantine, welche erst seit neuerer Zeit im Betriebe stehen, befinden sich in einer völlig unwirthlichen und uncultivirten Gebirgsregion, in welcher ausser dem Phosphatlager auch Blei- und Zinkerzlagerstätten vorkommen. Das Phosphatlager wird von den Minen Crokston, Jacobsen und jenen einer französischen Compagnie ausgebeutet, von welchen die erstgenannte die am besten eingerichtete ist und wo man ausserordentliche Schwierigkeiten zu bewältigen hatte. (Bergh. Zg. 1895, 428.)

Zur Gewinnung von Phosphorsäure als Alkaliphosphat wird nach E. A. Schneider (Z. anorg. 7, 386) Phosphorit oder Schlacke mit Schwefelsäure aufgeschlossen, die in grösserem Ueberschuss zugesetzt wird, wenn der Eisenoxydgehalt gering ist. In diesem letzteren Falle wird die überschüssige Schwefelsäure mit Eisenoxydhydrat gesättigt, welches als Nebenproduct im weiteren Verlaufe des Processes gewonnen wird. Die Lösungen müssen sehr concentrirt gehalten werden. Die auf diese Weise gewonnene Lösung von phosphorsaurem Eisenoxyd in Ferrisulfat wird mit einer genügenden Menge Wasser versetzt, um eine beträchtliche Menge des phosphorsauren Eisenoxyds auszufällen. Eine vollständige Ausfällung zu bewirken wäre unvortheilhaft wegen der grossen anzuwendenden Wassermengen. Die Abfalllaugen werden mit neuen Mengen des aufzuschliessenden Materials unter Zusatz von mehr Schwefelsäure zusammengebracht. Bei Anwendung von Thomasschlackenmehl findet gleichzeitig weitergehende Concentration der Lösung statt als bei Anwendung anderen Ausgangsmaterials wegen der reichlicheren Bildung von krystallwasserhaltigem Gyps. Das phosphorsaure Eisenoxyd wird durch Kalilauge zersetzt. Bei den Fortschritten in der Darstellung des Kaliumhydrats auf elektrolytischem Wege erscheint die Anwendung desselben nicht ausgeschlossen. Sollte sich ein Apparat zur Dialyse im Grossen bewähren, so könnte man die ammoniakalische Lösung des phosphorsauren Eisenoxyds dialysiren bis zu dem Punkte, wo die Diffusion des phosphorsauren Ammoniums nachlässt und das unzersetzte phosphorsaure Eisenoxyd mit Kalilauge behandeln.

Zur Herstellung von Alkaliphosphaten erhitzt R. Holverscheit (D. R. P. Nr. 82460) Tricalciumphosphat mit Lösungen von Schwefelalkalien, wobei sich das Kalkphosphat mit dem Alkalisulfid so umsetzt, dass phosphorsaures Alkali in Lösung geht. Zum Gelingen des Verfahrens ist es nothwendig, dass der phosphorsaure Kalk als Tricalciumphosphat, nicht etwa, wie in der Thomasschlacke, als vierbasisch phosphorsaurer Kalk zur Anwendung kommt; sodann muss die benutzte Lösung mehr Schwefelalkali enthalten, als zur Zersetzung des phosphorsauren Kalkes erfordert wird. Die Ausbeute erhöht sich überdies beträchtlich, wenn man die Erhitzung unter Druck bei etwa 150° vornimmt. Man kann das Verfahren auch dahin abändern, dass man das Kalkphosphat mit Kohle und einem Ueberschuss von Alkalisulfat zusammenschmilzt, um die Schmelze dann entweder in der Siedehitze oder unter Druck bei 150° Grad zu behandeln. Hierzu muss man die Menge des zur Verwendung gelangenden Alkalisulfats grösser bemessen, als es die Ueberführung des gesammten Calciumphosphats und des möglicherweise auch vorhandenen Calciumcarbonats in Calciumsulfid erfordern würde. Es bilden sich dann hauptsächlich Schwefelalkalien nebst wenig Alkaliphosphat und -carbonat; aber beim Behandeln der Schmelze mit kaltem Wasser tritt alsbald eine ergiebige Umsetzung zu Alkaliphosphat ein, welche heim Erhitzen auf 100 bis 150° fast vollständig wird. Aus den erhaltenen Laugen kann man das Natriumphosphat durch Eindampfen

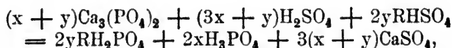
und Auskrystallisiren fast rein erhalten; das rückständige Schwefelnatrium wird wieder eingedickt und von Neuem benutzt oder durch Einblasen von Kohlensäure in Natriumcarbonat übergeführt. Das Kaliumphosphat, welches nicht krystallisirbar ist, wird von dem beigemengten Schwefelkalium befreit, indem man den letzteren entweder durch Phosphorsäurelösung zersetzt oder in Sulfat bez. Carbonat überführt und diese Salze dann auskrystallisiren lässt. Der beim Auslaugen der Schmelze verbleibende Rückstand besteht wesentlich aus Kohle, Schwefelcalcium sowie aus geringen Mengen unzersetzten phosphorsauren Kalkes. Um letzteren nutzbar zu machen, führt man das Calciumsulfid durch Oxydation an der Luft in Calciumhyposulfid über, laugt dasselbe mit Wasser aus und setzt es dann mit Natriumsulfat um. Das nach dem Auslaugen zurückbleibende Gemenge von Calciumphosphat, Kohle und Gyps dient entweder als Düngemittel oder zur Darstellung von Phosphorsäure.

Darstellung von Alkaliphosphaten. Th. Goldschmidt (D. R. P. Nr. 84380) beabsichtigt die directe Bildung von Alkalimonophosphat aus Tricalciumphosphat durch die gleichzeitige Einwirkung von Schwefelsäure und Alkalibisulfat auf das Tricalciumphosphat in solcher Verdünnung, dass eine wesentliche Erhitzung nicht eintreten kann und die Bildung des Alkalimonophosphates bewirkt wird. Verwendet man zum Aufschliessen des Tricalciumphosphates äquivalente Theile Schwefelsäure und Bisulfat und verfährt gemäss der Gleichung:



$$Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 + 2RHSO_4 = 2RH_2PO_4 + 3CaSO_4,$$

so erhält man Monoalkaliphosphate in Lösung und bedarf zur Herstellung von Dialkaliphosphat nur die Hälfte an Alkalihydroxyd oder -carbonat, wie man auch entsprechend an Schwefelsäure gespart hat. Je geringhaltiger das Kalkphosphat, um so mehr Wasser braucht man, und je reicher dasselbe, um so weniger. Auf jeden Fall aber muss man auf 1 Aeq. Kalkphosphat mindestens 15 Aeq. Wasser nehmen. Man mischt z. B. 1000 Th. Wasser, 10 Th. Schwefelsäure, 24 Th. Bisulfat und 31 Th. Kalkphosphat, lässt absetzen und zieht die überstehende klare Flüssigkeit ab. Darauf wäscht man den Niederschlag mehrmals aus und behandelt die Flüssigkeit, welche grösstentheils aus Monokaliphosphat besteht, mit der nöthigen Menge Alkalis und dampft zur Krystallisation ein. Natürlich kann man auch eine geringere Menge Bisulfat anwenden, indem man den Process der Aufschliessung im Sinne folgender Gleichung leitet:



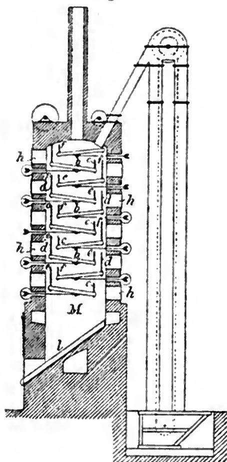
$$(x + y)Ca_3(PO_4)_2 + (3x + y)H_2SO_4 + 2yRHSO_4$$
$$= 2yRH_2PO_4 + 2xH_3PO_4 + 3(x + y)CaSO_4,$$

und erspart für die Herstellung der Alkaliphosphate entsprechend an Alkalihydrat oder -carbonat und an Schwefelsäure. Die Schwefelsäure kann man auch ganz oder theilweise durch Phosphorsäure als Zusatz zum Alkalibisulfat ersetzen.

Schachttrockner für Superphosphat von H. J. Merck & Cp. (D. R. P. Nr. 80353). Die Heizung dieses schachtförmigen Trockenapparates erfolgt durch Zuführung directer Feuergase von einer

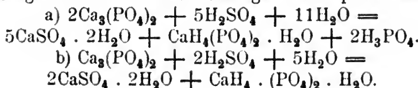
Koksfeuerung aus, deren Temperatur vermittels Luftkanäle geregelt wird. Die Heizgase treten unten in den Darrraum *M* (Fig. 125) ein und werden oben durch einen Schornstein abgeführt. Im Innern der Darre *M* sind, in Zwischenräumen übereinander geneigt gelagert, mehrere von aussen durch Riemscheiben und Excenter in Bewegung zu setzende und von aussen während des Betriebes verstellbare Schüttelkasten *b* angebracht. Dieselben hängen in Ketten *c* und *d* an den Wellen *e* und *f*, welche jede für sich durch Sperrräder und Klinken, die sich an der Aussenseite der Darre befinden, gedreht werden können. Durch diese Anordnung können die Ketten jedes einzelnen Schüttelkastens sowohl in der vorderen wie in der hinteren Aufhängung verlängert oder verkürzt werden, wodurch sowohl die Neigung jedes einzelnen Schüttelkastens wie auch die Fallhöhe zwischen denselben, je nachdem das zu darrende Superphosphat unter Berücksichtigung seines Feuchtigkeitsgehaltes die Darre schnell oder langsam durchlaufen soll, eine entsprechende Aenderung erfährt. Das getrocknete Superphosphat gelangt auf der schrägen Abfallfläche *l* nach aussen. Die Darre ist auf zwei sich gegenüberstehenden Seiten mit grossen Oeffnungen *h* versehen, welche durch eiserne Thüren verschlossen sind, wodurch sowohl die Beobachtung des Darrvorgangs im Innern während des Betriebes, wie auch eine leichte Reinigung und leichter Ersatz etwa schadhaft werdender Theile ermöglicht wird. (Z. angew. 1895, *609.)

Fig. 125.



Bei Herstellung von Superphosphat entweichende Flusssäuredämpfe können nach Dannien (Z. angew. 1895, 280) ganz bedeutende Flurbeschädigungen verursachen, da sie sehr leicht löslich sind und sich sofort unter Nebelbildung in der Nähe der betr. Fabrik niederschlagen; durch zweckmässige Condensationseinrichtungen lässt sich dieser Uebelstand jedoch fast vollständig vermeiden.

Superphosphate. J. Stoklasa (Landw. Vers. 45, 161) erinnert an die Bedeutung der Kohlensäure für die Löslichkeit der Phosphorsäure im Boden, sodann die Bedeutung des Calciumsulfates. Seiner Ansicht nach geschieht die Aufschliessung der Phosphate nach:



a) $2Ca_3(PO_4)_2 + 5H_2SO_4 + 11H_2O =$
$5CaSO_4 . 2H_2O + CaH_4(PO_4)_2 . H_2O + 2H_3PO_4.$

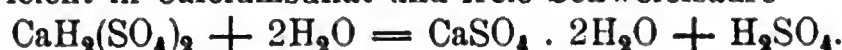
b) $Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 + 5H_2O =$
$2CaSO_4 . 2H_2O + CaH_4 . (PO_4)_2 . H_2O.$


c) $CaH_4(PO_4)_2 + H_2SO_4 + H_2O = CaSO_4 . 2H_2O + 2H_3PO_4$.

Bei überschüssiger Schwefelsäure:

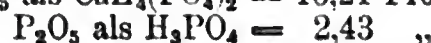

d) $CaH_4(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = CaH_2(SO_4)_2 + 2H_3PO_4$.

Feuchte übersäuerte Superphosphate enthalten häufig auch freie Schwefelsäure. Saures Calciumsulfat zersetzt sich in feuchtem Zustande ungemein leicht in Calciumsulfat und freie Schwefelsäure


$$CaH_2(SO_4)_2 + 2H_2O = CaSO_4 . 2H_2O + H_2SO_4.$$

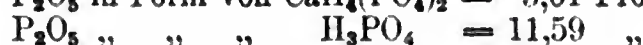
Ein charakteristisches Merkmal der Superphosphate besteht darin, dass dieselben, je mehr Orthophosphorsäure sie enthalten, einen desto feuchteren Charakter annehmen. Calciumsulfat bildet sich ferner in Superphosphaten durch Zersetzung von Carbonaten, Silicaten und Fluoriden, auf welche Verbindungen bei der Erzeugung auch entsprechende Rücksicht zu nehmen ist. Insbesondere hat ein grösserer Gehalt an Calciumcarbonat einen entschiedenen Einfluss auf den chemischen Charakter der Superphosphate. — Wenn man mit einem geringeren Ueberschusse an Schwefelsäure von 50 bis 60° B. arbeitet, so dass keine vollständige Zersetzung von $CaH_4(PO_4)_2 . H_2O$ (in Orthophosphorsäure und Calciumsulfat) erfolgt, so schliesst das rasch hart werdende, aus dem Carbonate entstandene Calciumsulfat des Monocalciumphosphats die Orthophosphorsäure und den unaufgeschlossenen Theil des Kalkphosphates in Kügelchen ein. Im Laufe der Zeit verwandelt in den Kügelchen die Orthophosphorsäure das Tricalciumphosphat in Monocalciumphosphat, und man erhält sodann Kügelchen von harter Beschaffenheit, welche durch öfteres Abmahlen im Desintegrator die letzte, aus Calciumsulfat und Orthophosphorsäure zusammengesetzte bröckelige Oberfläche verlieren. Die Kügelchen aus frisch zubereitetem Superphosphate enthalten bei blossem Durchsieben derselben an ihrer Oberfläche immer einen gewissen Theil von Superphosphat mit reichem Orthophosphorsäuregehalt; der innere Theil erscheint durch eine Schichte $CaSO_4 . 2H_2O$ vertreten, in welcher eine schwache Schichte von unaufgeschlossenem Phosphat durchschlägt und die krystallinische Mitte des Monocalciumphosphats abschliesst. — Durch Einwirkung von H_3PO_4 zersetzt sich $Ca_3(PO_4)_2$ und es entsteht $CaH_4PO_4 . H_2O$; durch Abmahlen im Desintegrator schwindet sodann die Hülle. Das Monocalciumphosphat ist blos durch eine krystallinische Schichte vom Calciumphosphat abgeschlossen. Knochenschrot (auch das entleimte) enthält Phosphate und Carbonate, welche in einer Fibrillen und Lamellen an einander bindenden Kittsubstanz lagern. Die gelatinöse Membran verhindert den augenblicklichen Zutritt von H_2SO_4 (60° B.) im Mehle. Dem Calciumcarbonate ist es infolgedessen nicht möglich, mit voller Energie Calciumsulfat und feste Bestandtheile zu bilden. Die entstandenen Kügelchen enthalten immer eine geringere Menge in Wasser löslicher Phosphorsäure als das ursprüngliche Superphosphat, und haben auch infolge der freien Orthophosphorsäure immer einen feuchteren Charakter. Das entleimte Knochenmehl enthielt 66,28 Proc. $Ca_3(PO_4)_2$ und 5,54 Proc. $CaCO_3$. Das Superphosphat enthielt 18,64 Proc. in Wasser lösliche Phosphorsäure und zwar in Form von:


P_2O_5 als $CaH_4(PO_4)_2$ = 16,21 Proc.


P_2O_5 als H_3PO_4 = 2,43 „

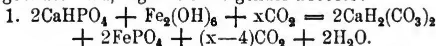
Die Kügelchen aus durchgesiebtem Superphosphat zeigten an der Oberfläche eine Schichte Glutin und Chondrin, der innere Theil enthielt Gyps mit freier Orthophosphorsäure, die Mitte Gyps und Monocalciumphosphat. Die Analyse ergab:

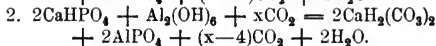

P_2O_5 in Form von $CaH_4(PO_4)_2$ = 5,01 Proc.


P_2O_5 „ „ „ H_3PO_4 = 11,59 „

Calciumsulfat erscheint durch 50 bis 70 Proc. in normaler Zusammensetzung von Superphosphaten vertreten. 1 Th. $CaSO_4 . 2H_2O$ löst sich in 386 Th. Wasser bei 20° auf. Wenn wir daher bei der Bestimmung von Phosphorsäure 10 g Superphosphat auf 1 *l* Wasser verwenden, so befinden sich in der Lösung 1,207 g SO_3 in Form von $CaSO_4 . 2H_2O$ (unter Abgang von freier Schwefelsäure). In der reinen, filtrirten Lösung von in Wasser aufgelöstem Superphosphat tritt selbst in einer luftdicht verschlossenen Flasche nach einigen Tagen eine Trübung ein, und wir sehen darin sternförmige Gruppen von krystallinischem Calciumsulfat; es flicht sich von der Mitte des Thallus aus der Schwamm Beggiatoa alba durch.

Verhalten der wasserlöslichen Phosphorsäure im Boden. Nach M. Gerlach (Landw. Vers. 45, 201) halten besonders Eisenoxyd- und Thonerdehydrat, ferner Calcium- und Magnesiumcarbonat lösliche Phosphorsäure zurück. Die durch Calcium- und Magnesiumcarbonat absorbirte Phosphorsäure bleibt verhältnissmässig leicht löslich. Sie löst sich selbst nach längerer Zeit noch theilweise in Wasser, vollständig in kohlensäurehaltigem Wasser. Die durch Eisenoyxd- und Thonerdehydrat absorbirte Phosphorsäure ist dagegen sofort unlöslich in Wasser und kohlensäurehaltigem Wasser geworden, theilweise bis vollständig dagegen selbst nach längerer Zeit noch löslich in verdünnten Lösungen organischer Säuren. Am schwersten löslich sind die Ferriphosphate. Lässt man auf Gemische der Sesquioxyde, deren Phosphate und Dicalciumphosphat, welche durch Einwirkung von Monocalciumphosphatlösung auf obige Absorptionsstoffe gewonnen wurden, kohlensäurehaltiges Wasser wirken, so gelingt es, sämmtlichen Kalk des Dicalciumphosphates in Lösung zu bringen, während die Phosphorsäure, an die Sesquioxyde gebunden, unlöslich zurückbleibt. Unter der Annahme, dass hierbei gleichfalls neutrales Ferriphosphat, bez. Aluminiumphosphat gebildet wird, ergibt sich folgender Process:

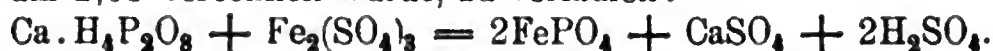

1. $2CaHPO_4 + Fe_2(OH)_6 + xCO_2 = 2CaH_2(CO_3)_2 + 2FePO_4 + (x-4)CO_2 + 2H_2O.$


2. $2CaHPO_4 + Al_2(OH)_6 + xCO_2 = 2CaH_2(CO_3)_2 + 2AlPO_4 + (x-4)CO_2 + 2H_2O.$

Auch in diesem Falle können basische Phosphate der Sesquioxyde gebildet werden. Stoklasa gibt an, dass in einer Superphosphatlösung freie Phosphorsäure und Monocalciumphosphat enthalten sind. Gelangen diese beiden Verbindungen durch eine Superphosphatdüngung

in den Boden, so sind sie den Angriffen der absorbirenden Bodenbestandtheile, wie Calcium- und Magnesiumcarbonat, sowie den Sesquioxyden preisgegeben und es ist auch anzunehmen, dass sich zunächst schwerer lösliche Phosphate des Calciums, Magnesiums, Eisens und Aluminiums bilden werden, je nachdem die freie Phosphorsäure oder das Monocalciumphosphat mit den Carbonaten bez. Oxyden des einen oder anderen dieser Elemente in Berührung kommt. Die gebildeten Kalk- und Magnesiasalze der Phosphorsäure sind jedoch, wie die Versuche gezeigt haben, verhältnissmässig leicht löslich. Schon reines Wasser bringt geringe Mengen derselben in Lösung, stärker lösend wirken verdünnte Salzlösungen und noch intensiver ein kohlensäure- oder humussäurehaltiges Wasser. Versuche haben gezeigt, dass durch kohlensäurehaltiges Wasser die gebildeten Calcium- und Magnesiumphosphate vollständig in Lösung gebracht werden konnten, dagegen ist letzteres Lösungsmittel auf die gebildeten Eisen- und Aluminiumphosphate wirkungslos geblieben, und selbst eine 1proc. Essigsäurelösung löste das entstandene Eisenphosphat gar nicht, das Aluminiumphosphat nur spurenweise. Stärker lösende Reagentien, wie letzteres Lösungsmittel, dürften jedoch kaum in unseren gewöhnlichen Bodenarten zu finden sein. Es kann daher wohl angenommen werden, dass die gebildeten Phosphate der Sesquioxyde in der Bodenflüssigkeit entweder gar nicht oder doch nur in unwesentlichen Spuren gelöst werden. Von den anfangs gebildeten Phosphaten werden daher nur diejenigen des Kalkes und der Magnesia allmählich durch die kohlensäurehaltige Bodenflüssigkeit in Lösung gebracht und so auf's Neue den absorbirenden Bodenbestandtheilen preisgegeben. Eisenoxydhydrat und Thonerdehydrat werden weitere Mengen der Phosphorsäure binden, und bei einer fortwährenden Wiederholung des Lösungs- und Absorptionsprocesses wird endlich die Gesammtmenge der durch eine Düngung zugeführten wasserlöslichen Phosphorsäure als schwer lösliches Eisen- und Aluminiumphosphat niedergeschlagen werden.

Einfluss von Eisen- und Aluminiumoxyden auf das Zurückgehen der Superphosphate. A. Smetham (J. Chemical 14, 112) setzte zu einem Superphosphat, welches 25,97 Proc. lösliche Phosphorsäure enthielt, Ferrisulfat, entsprechend 1,36 Proc. Fe_2O_3 vom angewandten Superphosphat. Die unmittelbar darauf angestellte Analyse ergab ein Zurückgehen der löslichen Phosphorsäure um 1,86 Proc., nach 15 Monaten betrug die Abnahme 2,42 Proc.; der bei weitem grösste Theil des Eisens fand sich in dem unlöslichen Rückstande. Hiernach scheint die Reaction allerdings im Sinne der folgenden Gleichung, aus welcher sich ein Zurückgehen der löslichen Phosphorsäure um 2,63 berechnen würde, zu verlaufen:



$$Ca.H_4P_2O_8 + Fe_2(SO_4)_3 = 2FePO_4 + CaSO_4 + 2H_2SO_4.$$

Das Zurückgehen beim Zusatz von Aluminiumsulfat ist keineswegs so bedeutend, erfolgt nur sehr allmählich und beträgt nur etwa den dritten Theil der theoretisch berechneten Menge; ausserdem findet sich nur ein verhältnissmässig kleiner Theil des Aluminiums im unlöslichen

Rückstande. In der Annahme, dass bei nicht genügendem Zusatze von Schwefelsäure das Aluminium ein stärkeres Zurückgehen veranlassen könne, wurde eine entsprechende Probe mit einem hohen Gehalte an unlöslicher Phosphorsäure untersucht, welche jedoch nach einem Jahre eine Zunahme an löslicher Phosphorsäure um fast 2 Proc. zeigte, während wieder die Hauptmenge des Aluminiums in Lösung, die des Eisens im Rückstande sich befand. Diese Untersuchungen erklären die auch schon früher gemachte Beobachtung, dass Superphosphat aus Floridaphosphat, welches aluminiumreich, aber sehr eisenarm ist, mit der Zeit eine Zunahme an löslicher Phosphorsäure zeigt. (Vgl. Z. angew. 1895, 673.)

Zur Herstellung an citratlöslicher Phosphorsäure reicher Thomasschlacke werden nach E. Bartz (D. R. P. Nr. 81 752), so lange die Thomasschlacke noch nicht erstarrt ist, hochprocentige Phosphorite mit derselben gemischt, wobei ohne Anwendung von Säuren irgend welcher Art die Phosphorsäure citratlöslich wird. Nach dem Erkalten wird die so gewonnene Mischung gemahlen.

Herstellung eines citratlösliche Phosphorsäure enthaltenden Düngemittels nach O. Pieper (D. R. P. Nr. 79 005). Fein gemahlenes Eisen- bezw. Thonerdephosphat wird unter lebhaftem Umrühren in einen heissen Brei von in Natron- oder Kalilauge (5- bis 10proc.) gelöschtem Kalk eingetragen, von welch letzterem 2 Aeq. für je 1 Aeq. der im Phosphat vorhandenen Phosphorsäure genügend sind. Das so gewonnene Umsetzungsproduct, welches zweibasisch phosphorsauren Kalk in Verbindung mit Natron bezw. Kali enthält, wird auf Darren getrocknet und kann unmittelbar, eventuell unter Zusatz von Salpeter, als Düngemittel benutzt werden.

Zur Herstellung künstlicher Thomasschlacke wird nach A. Forschepiepe (D. R. P. Nr. 78 616) 1 Th. Hochofenschlacke von hohem Kalk- und Mangangehalt mit 1 Th. eisenarmem Phosphorit von etwa 20 Proc. Eisengehalt niedergeschmolzen. Das erhaltene Product soll gleich der Thomasschlacke den grössten Theil der Phosphorsäure in citratlöslichem Zustande enthalten.

Der beim Mahlen von Thomasschlacke entstehende Staub wirkt nach Attimont (Rev. d'Hygiène 1895, 9) schädlich auf die Luftwege und Lungen.

Aufschliessen der Thomasschlacke nach E. Meyer (D. R. P. Nr. 80 615). Nach Pat. 47 984 werden die flüssigen Thomasschlacken mit Kaliumsulfat gemischt, um Auflockerung und Aufschliessung zu bewirken. Hauptgrund für die Nichtbenutzung des Verfahrens ist der Verlust, welcher durch die Flüchtigkeit des sich bildenden Schwefelkaliums entsteht. Letzterer Uebelstand wird durch Anwendung von Alkalicarbonat beseitigt, von welchem bereits ein geringer Zusatz die Schlacke leichter mahlbar macht. Noch wirksamer für diesen Zweck ist jedoch das Alkalisilicat, welches weniger flüchtig ist und durch die kräftige chemische Einwirkung auf den Kalk die Auflockerung wesentlich befördert. Ein Zusatz von 5 bis 15 Proc. Wasserglas, welches

sich, je nach der geringeren oder grösseren Alkalität, vollständig in der flüssigen Schlacke löst, bewirkt eine bessere Aufschliessung der letzteren.

Aufschliessen der Thomasschlacke. Nach E. Meyer (D. R. P. Nr. 81 329) wird die Wirkung, welche das Alkalisilicat auf die flüssige Thomasschlacke ausübt (vgl. S. 482), erhöht, wenn demselben gleichzeitig Stoffe beigemengt sind, welche sich leicht mit Sauerstoff vereinigen und dadurch die in der Schlacke vorhandenen höher oxydirten Verbindungen, namentlich das Eisenoxyd, in Oxydulverbindungen überführen. Als solche reducirende Zusatzmittel sind geeignet Pulver von Koks oder Schwefelmetallen, namentlich Schwefelkies oder auch Schwefelnatrium, welches letztere häufig eine Verunreinigung des Wasserglases bildet. Der Schwefel dieser Zusätze verbindet sich mit dem Kalk der flüssigen Schlacke, während der Kohlenstoff als Kohlenoxyd entweicht. Die hierbei eintretende Verbrennungswärme steigert die Wirkung der chemischen Verbindung.

Krystallisirte Martinschlacke untersuchte A. Harpf (Oesterr. Bergh. 1895, 75):

30,75	Proc.	Kieselsäure,
60,23	„	Eisenoxydul,
2,07	„	Thonerde,
5,10	„	Manganoxydul,
1,30	„	Calciumoxyd,
1,10	„	Magnesia,
0,07	„	metallisches Eisen.

Das Eisen war in der Schlacke, soweit es nicht metallisch vorhanden war, als Oxydul zugegen; den gefundenen 60,23 Proc. Eisenoxydul entsprechen 46,84 Proc. Eisen. Die Schlacke ist somit eine isomorphe Mischung eines Eisenoxydul-, Manganoxydul-, Calcium-, Magnesium-Silicates von der Formel Fe_2SiO_4, welche mit einer geringen Menge Thonerdesilicat ($Al_4Si_3O_{12}$) zusammengeschmolzen ist oder in welcher letzteres, wenn man will, gelöst enthalten ist. Die krystallographische Untersuchung bestätigt, dass die Schlacke nicht nur krystallographisch, sondern auch chemisch, sowie in Bezug auf ihre übrigen physikalischen Eigenschaften (Härte, spec. Gewicht u. s. w.) fast ganz mit Fayalit übereinstimmt.

Düngemitteluntersuchung. M. Märcker (Landw. Vers. 45, 360) berichtet über Versuche der Düngercommission. Bezüglich der Angaben von Neubauer (S. 499) wird bestätigt, dass bei starkem und längerem Glühen eine Verflüchtigung von Phosphorsäure, welche durch den mit Magnesia belegten Deckel des Tiegels zurückgehalten und in dem Deckelbeschlag nachzuweisen ist, stattfindet, sowie dass die von Neubauer angegebene Correctionszahl im Allgemeinen durchaus zutreffend ist. Es wird hierdurch bestätigt, dass unter gewissen Verhältnissen Fehlerquellen der Molybdänmethode, bestehend in einer Verflüchtigung von freier Phosphorsäure beim Glühen, vorhanden sind, deren

Nichtberücksichtigung zu gewissen Fehlern bei dieser Methode Veranlassung geben kann. Der Düngerausschuss hält es daher für zweckmässig, die von Neubauer nachgewiesene Fehlerquelle der Molybdänmethode zu einer weiteren Prüfung durch die Verbandsmitglieder zu empfehlen. Die nach den in den verschiedenen Laboratorien bewährten und ausgebildeten Modificationen der Molybdänmethode erhaltenen Zahlen liefern aber den Beweis, dass hierbei die von Neubauer beobachteten Fehlerquellen durch Verflüchtigung von freier Phosphorsäure nicht existiren, nachdem sonst eine so ausgezeichnete Uebereinstimmung mit dem thatsächlichen Gehalte bei den vorliegenden Untersuchungen nicht würde zu erzielen gewesen sein. Es würde daher falsch sein, wollte man ohne weiteres für jede beliebige Ausführung der Molybdänmethode die Neubauer'schen Correctionszahlen zur Anwendung bringen. Diese haben nur bei der genauen Ausübung der Neubauer'schen Bestimmung, nämlich für das Ausfällen aus einer 2,5 Proc. Ammoniak enthaltenden Lösung, eine Berechtigung; sobald aber vor dem Ausfällen mit Magnesiamischung genau oder annähernd neutralisirt wird, erhält man ohne weiteres die richtigen Zahlen, und die Einführung der Neubauer'schen Correction würde in diesem Falle zu hohe Resultate geben. Der Düngemittelausschuss ist sich daher schlüssig geworden, bei Schiedsanalysen den Verbandsmitgliedern vorläufig noch ausschliesslich die Ausführung der Phosphorsäurebestimmung nach einer altbewährten Modification der Molybdänmethode vorzuschlagen.

Für die Werthschätzung der Thomasmehle empfiehlt M. Märcker (Landw. Vers. 45, 378) die Citratlöslichkeit.

Verkauf der Thomasschlacke nach Citratlöslichkeit. Der Düngerausschuss des Verbands landwirthschaftlicher Versuchsstationen hat am 9. April beschlossen:

1. Die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure nach Wagner gibt schon jetzt einen weit sichereren Anhalt für die Werthbemessung der Thomasmehle als die der Gesammtphosphorsäure.

2. Bei dem Handel nach citratlöslicher Phosphorsäure kann die Feinmehlgarantie in Wegfall kommen, da die in dem groben Mehl enthaltene Phosphorsäure von der Citratlösung verhältnissmässig wenig gelöst wird, und deshalb die Fabrikanten schon im eigenen Interesse für möglichst feine Mahlung sorgen werden.

3. Der Ausschuss für Düngemittel kann schon bei dem jetzigen Stande der Analyse gewährleisten für eine Genauigkeit von 0,75 Proc. citratlöslicher Phosphorsäure, stellt aber bestimmt in Aussicht, dass bei weiterer Vervollkommnung der Methode binnen Kurzem eine wesentliche Einschränkung der Analysenlatitüde eintreten kann.

Am 2. Mai fand eine Versammlung von Vertretern des Verbandes landwirthschaftlicher Versuchsstationen, des Vereins deutscher Eisen- und Stahlindustrieller, der Thomasmehlfabrikanten, der Thomasmehlhändler und verschiedener Landwirthschaftsgesellschaften statt, welche beschlossen:

Vom 1. Juli dieses Jahres an wird das Thomasphosphatmehl auf Grund seines Gehalts an citratlöslicher Phosphorsäure in den Handel gebracht werden.

Bedingung ist, dass für eine gewisse Uebergangszeit in denjenigen Fällen, in welchen der Käufer nicht darauf besteht, Thomasschlacke nach Citratlöslichkeit zu kaufen, auch auf Grund des Gehalts an Gesammtphosphorsäure und Feinmehl gehandelt werden darf. — In diesem Falle sollen von der Gesammtphosphorsäure mindestens 70 Proc. citratlöslich sein. Die Latitüde von 0,75 Proc. wurde als ausreichend und dem augenblicklichen Stande der Wissenschaft entsprechend angenommen.

Citratlöslichkeit der Phosphorsäure. G. Hoyermann wendet sich in einer Flugschrift gegen die Brauchbarkeit des Wagner'schen Verfahrens zur Phosphorsäurebestimmung. Bei seinen Versuchen über die Löslichkeitsverhältnisse nach dem Wagner'schen Verfahren (S. 494) ergab sich, dass dieselben keineswegs selbst bei Schlacken desselben Stahlwerkes immer gleich sind, sondern dass Schwankungen von 10 Proc., selbst bei derselben Beschickung der Converter, vorkommen; ja, dass in demselben Schlackenblocke solche Schwankungen vorkommen, je nachdem man die Probe nimmt. Aehnliche Schwankungen in den Resultaten wurden gefunden, wenn man die Citratlösung etwas veränderte oder eine etwas grössere oder geringere Menge davon zur Anwendung brachte. Einige Proben ergaben auch ganz andere Resultate, wenn man das Phosphatmehl sofort nach der Herstellung oder nach 10- bis 14tägigem Liegen an der Luft mit Citrat behandelte. Ganz abweichend waren aber die Resultate, wenn eine Aenderung in dem zum Thomasprocesse verwendeten Roheisen, selbst bei gleichem Kalkzuschlage, stattfand. Die Löslichkeit der Schlacke konnte in solchen Fällen schwanken von 50 bis 90 Proc. — Der Gehalt an freiem Kalk in den Schlacken schwankt zwischen 0 und 12 Proc. Je höher dieser Gehalt an freiem Kalk in der Schlacke steigt, je geringer ist das Lösungsvermögen derselben in der Citratlösung, und da fast alle hochprocentigen Thomasschlacken auch viel freien Kalk enthalten, so sind diese geringer löslich in Citrat, als die an Phosphorsäure und Kalk armen Schlacken. Der Kalk findet sich in der Schlacke an Kieselsäure verbunden vor, und dieser Gehalt an Kieselsäure stammt aus dem Siliciumgehalt des Roheisens. Der Kieselsäuregehalt der Schlacke schwankt, je nachdem ein an Silicium reiches oder armes Roheisen angewandt wird, zwischen 2 bis 17 Proc. in der Schlacke. In Schlacken mit einem hohen Kieselsäuregehalt ist die Phosphorsäure in dem Wagner'schen Citrat vollständig löslich; die Citratlöslichkeit fällt mit dem Kalkgehalte und steigt mit dem Kieselsäuregehalte. Auf dem Walzwerke in Peine wurde der Schlacke in noch flüssigem Zustande Sand zugesetzt. Dieser Sand schmilzt in der fast 2000° heissen Schlacke leicht. Vor dem Sandzusatze betrug in einer vorweggenommenen Probe der Schlacke einer Charge

der Kalkgehalt 11 Proc.,
der Kieselsäuregehalt 2 bis 3 Proc.,
die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 58 Proc.,

dagegen, nachdem der Schlacke 3 Karren Sand zugesetzt waren

der Kalkgehalt 0,7 Proc.,
der Kieselsäuregehalt 12 Proc.,
die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 84 Proc.

Daraus folgt, dass man durch Anwendung einiger Handgriffe und Hilfsmittel im Stande ist, die Löslichkeit der Phosphorsäure durch Sandzusatz auf 100 Proc. zu steigern. Ob dieses aber zu Gunsten oder auf Kosten des Werthes als Düngemittel geschähe, ist doch sehr zweifelhaft.

Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in den Thomasschlacken. W. Hoffmeister (Landw. Vers. 46, 399) zeigt, dass sowohl der Kalk- als der Kieselsäuregehalt die Citratlöslichkeit beeinflussen. Die Untersuchung der durch Schlämmen gesonderten Theile der Schlacke ergab:

Nummer	I. Feinkorn von Feinmehl					II. Rückstand vom Schlämmen					III. 2. Schlämmproduct					IV. 1. Schlämmproduct				
	Phosphorsäure					Phosphorsäure					Phosphorsäure					Phosphorsäure				
	Gesammt	Citrat-löslich	Proc. der Phosphor-säure	Kalk	Kieselsäure	Gesammt	Citrat-löslich	Proc. der Phosphor-säure	Kalk	Kieselsäure	Gesammt	Citrat-löslich	Proc. der Phosphor-säure	Kalk	Kieselsäure	Gesammt	Citrat-löslich	Proc. der Phosphor-säure	Kalk	Kieselsäure
1	21,0	7,4	35,5	32,5	7,4	21,4	9,5	38,8	36,6	8,2	21,2	10,0	47,3	37,8	10,1	20,5	10,8	52,9	38,6	11,1
2	21,6	6,7	31,1	32,1	4,0	21,5	7,6	35,0	35,0	4,3	21,2	9,7	45,9	36,2	4,7	21,1	10,2	48,6	36,4	4,8
3	22,1	10,1	45,7	40,4	6,9	22,6	10,1	44,5	41,5	6,8	22,1	12,4	56,0	42,2	7,3	22,1	12,4	56,1	43,1	7,6
4	18,3	5,8	31,7	41,0	9,0	18,3	9,4	51,4	43,2	9,2	19,2	10,1	52,7	44,1	9,3	18,8	10,2	56,2	45,1	9,8
5	22,1	11,4	51,4	44,6	6,4	22,0	12,1	54,8	46,6	6,9	20,9	11,3	54,1	48,2	7,0	20,2	11,6	57,4	50,0	7,1
6	15,1	5,4	36,3	32,4	6,0	15,2	8,7	57,4	34,5	7,2	15,9	12,5	78,6	36,8	8,5	16,0	12,1	75,8	36,4	8,8
7	15,3	4,8	31,7	35,0	5,8	16,0	9,1	57,1	36,2	5,8	16,4	9,7	59,5	37,3	6,0	17,3	12,7	73,3	38,0	6,5
8	21,2	8,1	38,2	39,6	8,8	21,3	13,2	61,9	41,1	8,8	21,4	13,1	61,6	43,4	8,7	21,3	14,1	66,2	44,1	8,9
9	17,9	6,1	34,5	41,3	6,3	18,2	10,6	58,5	43,8	6,4	18,8	11,3	65,3	45,0	6,6	19,0	14,1	74,2	46,4	7,0
12	12,0	5,7	47,9	28,8	10,5	11,7	9,6	81,4	29,9	9,8	10,5	9,6	91,5	30,4	9,2	9,8	8,6	87,6	32,3	9,0
13	19,7	7,0	35,5	55,4	5,8	20,4	14,2	69,5	56,7	6,1	20,7	16,4	79,1	57,2	6,3	20,9	16,6	79,1	59,0	6,5
14	17,8	8,5	47,6	47,4	6,0	17,7	11,8	67,0	49,6	6,4	18,6	14,7	79,0	50,2	6,5	19,6	15,7	80,0	51,4	7,1

Mit dem Gehalt an Kalk und Kieselsäure (eines oder des andern oder beider) steigt und fällt der Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure. Dann zeigt die Tabelle eine Zunahme von Kieselsäure und Kalk mit der gesteigerten Feinheit. Das kann nur so erklärt werden, dass beim Mahlen die an Kieselsäure und Kalk reicheren Theilchen leichter und in grösserer Menge in feinen und feinsten Zustand gelangen, als die an beiden ärmeren. Um dafür den directen Beweis zu liefern, wurde das Feinkorn vom Feinmehl Nr. 5 wechselnd zerrieben und abgeschlämmt; aber nur ein Theil der feinsten Substanz schliesslich abgeschlämmt, ein anderer weniger feiner abgesondert. Der erstere ergab nun 22,3 Proc. Gesammtphosphorsäure, 72,9 Proc. = 58,0 Proc. citratlösliche und 7,5 Proc. Kieselsäure, statt der vorher gefundenen 22,1 Proc., 11,4 = 51,4 Proc. und 6,4 Proc. Kieselsäure. Es war also aus demselben Material, welches ja auch schon früher dem Zerkleinerungsprocess unterlag, ein an Phosphorsäure, wenn auch hier in geringem, doch deutlichem Grade, und Kieselsäure, und hier in erheblichem Grade, reicheres Product abgesondert. Ferner lässt die Tabelle erkennen, wie sehr der procentische Gehalt an Feinmehl überhaupt in Betracht kommt. Zum Beispiel zeigt Nr. 2 in der unveränderten Thomasschlacke einen etwas höheren Procentsatz der Citratlöslichkeit als Nr. 1; aber alle Trennungsproducte, ausser dem Grobmehl, verhalten sich umgekehrt. Hier also kann nur der höhere Gehalt an Grobmehl, also die mangelnde Zerkleinerung überhaupt, den Mindergehalt von 1 erklären, während sein Gehalt an Kalk und Kieselsäure sowohl eine leichtere Zerkleinerungsfähigkeit, als auch eine grössere Löslichkeit bei gleicher hypothetischer Feinheit bedingen, und in den Schlämmproducten beide Wirkungen der Feinheit und der chemischen Zusammensetzung sich zeigen. Weiter steigert sich die Citratlöslichkeit in den an Kalk und Kieselsäure reicheren Schlacken in den feineren und feinsten Theilen relativ in höherem Grade, als in den daran ärmeren, so in 2 von 31,1 bis 48,6 Proc., arm an Kieselsäure und Kalk, in Nr. 14 von 47,6 auf 80 Proc. und in Nr. 12, sehr reich an Kieselsäure und Kalk, von 47,9 auf 87,7 Proc. — In den feinsten Theilchen einiger Schlacken zeigt der Gehalt an Gesammtphosphorsäure sowie auch hier und da an Kieselsäure eine Abnahme; diese brausten beim Auflösen mehr oder weniger stark auf, die Schlacke hatte beim Lagern Kohlensäure aufgenommen. Wenigstens ist es aus den sonstigen Eigenschaften nicht zu schliessen, dass kohlensaurer Kalk erst später hineingekommen und als Fälschung zu betrachten sei. — Um die Einwirkung der Feinheit allein auf die Löslichkeit zu zeigen, wurden je 5 g der als Feinkorn des Feinmehls bezeichneten Trennungsproducte mit der fertigen Citratflüssigkeit (II nach Wagner) zerrieben und abgeschlämmt, bis die ganze Menge in relativ feinstem Zustande in den Kolben übergeführt war, dann wie vorgeschrieben geschüttelt. Da das Feinkorn ausser dem Grobmehl jedenfalls am schwersten von dem Lösungsmittel beeinflusst wird, findet sich hier die Phosphorsäure in relativ ungünstiger Form. Hierbei ergab:

Nr.	Gesammt Proc.	Citratlösliche Phosphorsäure Proc.	Proc. der Phosphorsäure
7	15,39	5,16	33,52
8	21,22	8,78	41,37
5	21,19	12,16	54,79
3	21,17	12,18	54,94
2	21,60	11,90	55,09
1	21,07	14,05	66,68
4	18,32	12,77	69,70
6	15,11	12,39	82,00
12	12,02	11,93	99,35

Es ist hier wieder zu beobachten: Je feiner die Substanz, desto löslicher, aber diese Löslichkeit in um so höherem Grade, je grösser relativ die vorhandene Menge an Kalk und Kieselsäure. Hiernach ist die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in den Thomasschlacken abhängig 1. von dem Gehalt an Kalk und Kieselsäure, 2. von der Feinheit sowohl als Gesammtgehalt des Feinmehls, als auch innerhalb des Feinmehls selbst. Die Erreichung hoher Feinheitsgrade auf mechanischem Wege wird erleichtert durch das Vorhandensein grösserer Mengen von Kalk und Kieselsäure. — Dass der Wirkungswerth der Thomasschlacke wesentlich bedingt ist durch die grössere oder geringere Möglichkeit der Bildung von vierbasisch phosphorsaurem Kalk in der Schmelze und durch ihre Feinheit, sowohl im Gesammtgehalt des Feinmehls als auch im Feinheitsgrade innerhalb des Feinmehls, ist nicht zu bezweifeln.

Zur Bestimmung der Gesammtphosphorsäure in Thomasschlacken wird nach C. Reinhardt (Stahleisen 1895, Sonderabdr.) ein Theil der Probe im Achatmörser fein gerieben, davon werden 1,5 g eingewogen und in einer Porzellanschale mit 20 cc Chamäleonlösung (25 g $KMnO_4$ im Liter) übergossen. Man schwenkt den Schaleninhalt um, bis die Schlacke gleichmässig zertheilt ist, bedeckt mit einem Uhrglase, fügt 40 cc Salzsäure 1,19 hinzu und erhitzt auf dem Asbestbade, bis völlige Zersetzung eingetreten und das entwickelte Chlor verjagt ist. Hierauf spritzt man das Uhrglas ab, dampft den Schaleninhalt zur Trockne, lässt erkalten, fügt 30 cc Salzsäure (1 : 1) zu, erwärmt bedeckt einige Zeit lang, spritzt das Uhrglas ab, setzt 50 cc Wasser zu und erhitzt unter Umrühren noch einige Zeit lang. Man filtrirt durch ein Doppelfilter aschefrei von 11 cm Durchmesser in einen 300 cc Messkolben ab, wäscht 12 Mal mit kaltem Wasser aus, ohne HCl (1 : 2) anzuwenden. Das Filtrat lässt man hierauf erkalten, füllt mit Wasser zur Marke, mischt gut und pipettirt 100 cc = $^1/_2$ g Substanz in einen Halblitererlenmeyerkolben ab, fügt 50 cc Ammonnitratlösung (1 : 1) hinzu, steckt in den Kolbenhals ein durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen führendes Thermometer, welches in die zu fällende Lösung eintaucht, erhitzt den Kolbeninhalt auf dem Asbestbade auf 70° und giesst 100 cc Molybdänlösung an dem Thermometer entlang in die Schlackenlösung. Man schwenkt nun den Kolbeninhalt 2 Minuten lang

tüchtig um, spritzt die Kolbenwandungen mit Wasser ab, bedeckt mit einem Uhrglase und lässt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. In kurzer Zeit hat sich der Niederschlag scharf abgesetzt und wird dann durch ein Doppelfilter abfiltrirt. Man wäscht den Niederschlag 12mal mit einem kalten Gemisch von 700 cc Wasser + 300 cc Ammonnitrat (1 : 1) und 50 cc Salpetersäure 1,4 aus, indem man den Kolben erst 4mal mit obigem Gemisch ausspült. Dann sorge man dafür, dass besonders die Filterränder gründlich ausgewaschen werden. Schliesslich spült man den Kolben einige Mal mit Wasser aus und wäscht den Niederschlag noch etwa 4mal mit kaltem Wasser nach. Die im Kolben verbliebene Spur anhaftenden Niederschlags wischt man mit einem angefeuchteten halben Filter weg und gibt dasselbe zum Hauptniederschlage. Man hebt das noch feuchte Doppelfilter sammt Niederschlag in ein mit Schmelzfarbe numerirtes gewogenes Porzellanschälchen und erhitzt dieses sammt Filter etwa 1 Stunde lang im Luftbade bei 100 bis 110°. Hierauf wird das unbedeckte Glühschälchen in einen schwach geheizten Gasmuffelofen geschoben und die Hitze allmählich bis zur dunklen Rothglut gesteigert. Zweckmässig legt man in die Gasmuffeln, welche für Phosphorbestimmungen verwendet werden, ein Stück 1 bis $1^1/_2$ mm dicke Asbestpappe, auf welch letztere man die Glühschälchen stellt und diese vor zu hoher Temperatur schützt. Ist das Filter verascht und hat der Niederschlag eine dunkelgraublaue Farbe, so lässt man das Schälchen im Schwefelsäurebimsstein-Exsiccator erkalten und wägt. Derselbe enthält = 1,754 Proc. P = 4,018 Proc. P_2O_5.

Untersuchungsverfahren der Kunstdüngemittel nach Beschlüssen des Vereins deutscher Düngerfabrikanten, ausgearbeitet von Dr. Brunner-Wetzlar, Dr. von Grueber-Vienenburg, Dr. Güssefeld-Hamburg, Dr. Klippert-Glienken-Stettin, Dr. Lüddecke-Nienburg, Dr. Scheele-Emmerich a. Rh. und Dr. Stalmann-Oker a. H. (Z. angew. 1895, 504.)

1. Zur Bestimmung der Feuchtigkeit werden 10 g Substanz bei Superphosphaten, Rohphosphaten aller Art, schwefelsaurem Ammoniak wie Salpeter, bei Knochenmehl, Blut- und Hornmehl u. dgl. abgewogen und bei 100° bis zum constanten Gewicht bei gypshaltigen Substanzen 3 Stunden getrocknet. In solchen Materialien, welche flüchtige Stoffe wie gewisse Ammoniaksalze u. dgl. enthalten, werden diese für sich bestimmt und gegebenen Falles vom erstgefundenen Verluste abgezogen.

2. Die Bestimmung des Unlöslichen, welche, wie die der Feuchtigkeit, meist nur zur Identificirung der Proben bez. zur Umrechnung auf Trockensubstanz bez. reine Substanz dient, wird ausgeführt, indem 10 g abgewogen werden und a) bei Lösung in Mineralsäuren nach vorherigem Abdampfen zur Unlöslichmachung der SiO_2 der abfiltrirte und ausgewaschene Rückstand geglüht wird, b) bei wässerigen Lösungen der abfiltrirte und ausgewaschene Rückstand bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet wird.

3. Phosphorsäurebestimmung. Vorbereitung der Proben [1]. a) Trockene Proben von Phosphaten oder sonstigen künstlichen Düngemitteln dürfen gesiebt und dann gemischt werden. b) Bei feuchten Düngemitteln, bei welchen dieses nicht zu erreichen ist, hat sich die Vorbereitung auf eine sorgfältige Durchmischung mit der Hand zu beschränken. c) Bei Rohphosphaten und Knochenkohle soll zum Nachweise der Identität der Wassergehalt, wie vorher beschrieben, bestimmt werden. d) Bei Substanzen, welche beim Pulvern ihren Wassergehalt ändern, muss sowohl in der feinen wie in der groben Substanz der Wassergehalt bestimmt und das Resultat der Analyse auf den Wassergehalt der ursprünglichen groben Substanz umgerechnet werden.

Die Extraction der Superphosphate soll in der Weise geschehen, dass 20 g Superphosphat in eine Literflasche gebracht, mit 800 cc Wasser übergossen und 30 Minuten lang fortwährend und kräftig geschüttelt werden. Sodann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, die gesammte Flüssigkeit kräftig durchgeschüttelt, filtrirt und sofort weiter verarbeitet, da bei längerem Stehen bisweilen Trübung unter Abscheidung von Phosphorsäure eintritt. Zur Ausführung des Schüttelns sind Schüttelmaschinen empfehlenswerth, welche durch Handbetrieb oder irgend einen Motor bewegt werden. Als Norm für die Tourenzahl werden 150 Touren in der Minute empfohlen. Die Lösungen von Doppelsuperphosphaten müssen vor der Fällung der Phosphorsäure mit Salpetersäure aufgekocht werden, um die etwa vorhandene Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure umzuwandeln; auf 25 cc Lösung des Superphosphats sind 10 cc concentrirte Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) zu verwenden. Es kann sich der Citratmethode für gewöhnlich bedient werden, indessen bei Schiedsanalysen ist die Molybdänmethode anzuwenden. Zur Bestimmung der Phosphorsäure im Knochenmehl, Fischguano, Fleischdünger, Rohphosphaten und der Gesammtphosphorsäure in Superphosphaten werden 5 g in 50 cc Königswasser gelöst, welches aus 3 Th. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. und 1 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. besteht, oder es wird die Substanz in einem Gemisch von 20 cc Salpetersäure 1,42 spec. Gew. und 50 cc Schwefelsäure 1,8 spec. Gew. $^1/_2$ Stunde gekocht; nach dem Erkalten wird auf 250 cc aufgefüllt.

Die Molybdänmethode. Zur Bereitung der Molybdänlösung [2] werden 100 g reine Molybdänsäure in 400 g Ammoniakflüssigkeit von 0,960 spec. Gew. (= 10proc.) gelöst und diese Lösung in 1500 g Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. unter stetem Umschwenken eingegossen. Diese Mischung wird sodann 1 Stunde lang im Wasserbade auf 50° erwärmt und zur Abscheidung etwa vorhandener geringer Mengen Phosphor-

1) Entsprechend den Beschlüssen der dritten allgemeinen Versammlung des Verbandes landwirthschaftlicher Versuchsstationen zu Bremen 1890.

2) Nach den Berliner Verbandsbeschlüssen vom 14. December 1892, Halle 1893.

säure 2 bis 3 Tage an einen mässig warmen Ort gestellt. Es ist zu empfehlen, nicht über 50° zu erwärmen, da bei dem Erwärmen auf 90° zu starke Ausscheidungen von Molybdänsäure stattfinden. Magnesialösung (ammoniakreichere nach Hallenser Vorschrift). 550 g Chlormagnesium und 1050 g Chlorammonium werden in Wasser gelöst, mit $3^1/_2$ *l* concentrirter Ammoniakflüssigkeit von 0,91 spec. Gew. (= 24 Proc.) versetzt und auf 10 *l* aufgefüllt. 50 cc der Lösung des Superphosphats oder Rohphosphats, sofern dasselbe nicht über 20 Proc. Phosphorsäure enthält (= 1 g Substanz, bei höher procentigen Superphosphaten oder höheren Rohphosphaten 25 cc = 0,5 g Substanz), werden mit 200 cc Molybdänlösung im Wasserbade 3 Stunden lang bei 50° digerirt und vollständig abgekühlt, ehe man den gelben Niederschlag abfiltrirt. — Nach dem Filtriren durch ein kleines Filter, wobei möglichst wenig Niederschlag im Becherglase oder Kolben durch wiederholte Decantation mit einer Flüssigkeit, welche aus 100 Th. obiger Molybdänlösung, 20 Th. Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. und 80 Th. Wasser hergestellt wird, so lange aus, bis die Kalkreaction verschwunden ist; 5mal mit 20 cc scheint genügend. Die Prüfung auf Kalk erfolgt durch Versetzen von 1 cc des Waschwassers mit durch ein wenig Schwefelsäure angesäuertem Alkohol, wodurch keine Trübung entstehen darf. — Der Trichter mit dem darauf befindlichen geringen Theil des gelben Niederschlags wird, nachdem das Filter mit obiger Flüssigkeit (halbstarker Molybdänlösung) vollständig ausgewaschen ist, sodann auf die Kochflasche bez. das Becherglas, in welchem das Ausfällen stattfand, gebracht, und das Filter mit möglichst wenig erwärmtem 10procentigen Ammoniak so lange behandelt, bis sich der Niederschlag vollkommen gelöst hat, wozu bei geschickter Behandlung nicht mehr als drei- bis viermaliges Aufspritzen erforderlich ist; dann wird mit heissem Wasser genügend (7- bis 8mal) ausgewaschen. Sollte hierdurch nicht genügend Ammoniak in das darunter befindliche Gefäss zum Lösen des gelben Niederschlags gekommen sein, so setzt man soviel hinzu, dass sich der Niederschlag eben auflöst. Ist die Lösung nicht klar, so wird sie durch das vorhandene Filter filtrirt. Die noch warme Lösung des gelben Niederschlags wird möglichst scharf mit Salzsäure neutralisirt (bis der gegen Ende auf tropfenweisen Zusatz wieder entstehende gelbe Niederschlag sich nur noch langsam beim Umrühren wieder löst), abgekühlt, sofort tropfenweise mit 20 cc Magnesialösung ausgefällt und mit 25 cc 5procentiger Ammoniakflüssigkeit versetzt. Nach 2stündigem Stehen (oder $^1/_2$stündigem Schütteln in der Schüttelmaschine) filtrirt man ab und wäscht mit 5procentigem Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaction aus. Nach dem Trocknen des Magnesium-Ammon-Phosphat-Niederschlags bei 100° bringt man den Niederschlag von dem Filter in den Platintiegel, verbrennt das Filter besonders und glüht zuerst über der Flamme eines kräftigen Bunsenbrenners. Bei Anwendung des Gooch-Tiegels wird der Niederschlag in demselben ebenfalls erst bei 100° getrocknet, dann der Tiegel mit einem gut passenden Platinschuh versehen und ebenfalls in der Flamme des Bunsenbrenners geglüht. Endlich glüht

man den Platintiegel im Glühofen oder Gebläse 5 Minuten lang, indem man darauf achtet, dass bei der Anwendung des Gebläses Reductionsgase nicht in den Tiegel gelangen und führt nach dem Erkalten die Wägung aus. Das Glühen muss bis zur Gewichtsconstanz wiederholt werden.

Citratmethode. Herstellung der Lösung. 550 g reine Citronensäure werden mit 2000 g 24proc. Ammoniakflüssigkeit = 0,91 spec. Gew. und der entsprechenden Wassermenge auf 5 *l* gebracht und vor dem Gebrauch filtrirt. Zur Ausfällung und Bestimmung der Phosphorsäure werden sodann 50 cc der Lösung = 1 g Substanz, sofern dieselbe nicht über 20 Proc. P_2O_5 enthält (bei höher proc. Substanzen 25 cc = 0,5 g Substanz) mit 50 cc Citratlösung und 25 cc Magnesiamixtur versetzt, wie solche bei der Molybdänmethode benutzt wird, und in einem Becherglase während einer halben Stunde ausgerührt oder in einem Erlenmeyer'schen Kolben während derselben Zeitdauer ausgeschüttelt und 1 Stunde vor dem Abfiltriren stehen gelassen. Die 25 cc Magnesialösung sind tropfenweise in die Mitte der Flüssigkeit einzuführen, um zu vermeiden, dass der Niederschlag sich an den Wandungen festsetzt, was die Herausbringung desselben aus dem Glase sehr erschwert. Der ausgefallene Niederschlag von Ammon-Magnesium-Phosphat wird genau wie oben bei der Molybdänmethode auf einem Filter gesammelt und mit 5proc. Ammoniakflüssigkeit bis zum Verschwinden der Kalk- oder Chlorreaction ausgewaschen. Der ausgewaschene Niederschlag wird genau, wie bei der Molybdänmethode beschrieben ist, weiter behandelt, also getrocknet, im Platintiegel geglüht und gewogen.

Uranmethode. Obgleich veraltet, ergibt sie bei sorgfältiger Ausführung namentlich bei möglichst eisen- und thonarmen Superphosphaten schnelle und sichere Resultate und kann daher für Betriebsanalysen empfohlen werden (siehe Z. angew. 1895, 507).

Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure. Nach Wagner werden 5 g Superphospat oder Präcipitat mit verdünnter Citratlösung (s. u.) unter Abschlämmen fein gerieben und in eine Halbliterflasche gespült. Die Mischung wird mit verdünnter Citratlösung bis zur Marke aufgefüllt, etwa 18 Stunden unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur (13 bis 18°) stehen gelassen und filtrirt. (30 Minuten langes Schütteln im Rotir- oder Schüttelapparat ergibt dasselbe Resultat.) 50 cc des Filtrats werden mit soviel Molybdänlösung versetzt, dass auf je 1 mg P_2O_5 1 cc Molybdänlösung kommt, und dieser Mischung wird soviel conc. Ammonnitratlösung (s. u.) zugefügt, als das Volumen der Mischung, dividirt durch 4, beträgt. Nach etwa 20 Minuten langem Stehen im Wasserbade bei 50° und erfolgter Abkühlung wird filtrirt, der Niederschlag mit verdünnter Ammonnitratlösung (s. u.) ausgewaschen und mit $2^1/_2$proc. Ammoniakflüssigkeit vom durchstochenen Filter zurück in das Becherglas gespült. Das Filter wird gut nachgewaschen, und in die ammoniakalische Lösung werden 20 cc Magnesiamixtur unter beständigem Rühren eingetröpfelt. Nach etwa 1 Stunde wird filtrirt, der

Niederschlag mit 2proc. Ammoniak ausgewaschen, getrocknet und geglüht[1]).

Belgische Methode nach Petermann[2]). 1 g für Superphosphate, welche mehr als 20 Proc. P_2O_5 enthalten, und für Präcipitate; 2 g für Superphosphate mit 10 bis 20 Proc. P_2O_5; 4 g für Superphosphate, welche weniger als 10 Proc. P_2O_5 enthalten und für zusammengesetzte Dünger. Die abgewogene Menge wird zunächst in eine Glasreibschale gebracht und trocken gerieben. Dann werden einige Tropfen Wasser hinzugefügt und auf's Neue bis zur vollständigen Zertheilung der Substanz gerieben. Unter dreimaliger Wiederholung dieser Operation decantirt man auf ein Filter und sammelt das Filtrat in einem 250 cc-Kölbchen. Man wäscht weiter auf dem Filter aus, bis das Volumen ungefähr 200 cc beträgt, und füllt bis zur Marke mit Wasser auf. Das Filter mit dem unlöslichen Rückstande wird in einen 250 cc-Kolben gebracht, welcher 100 cc alkalisches Ammoniumcitrat enthält (Petermann's Lösung, s. u.). Die Einwirkung der Citratlösung auf den unlöslichen Rückstand dauert 15 Stunden unter zeitweiligem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur, hierauf folgt eine einstündige Digestion bei 40° von dem Augenblick an gerechnet, wo das Thermometer im Wasserbade diese Temperatur zeigt. Von der erkalteten und alsdann auf 250 cc gebrachten filtrirten Lösung nimmt man 50 cc, zu denen man 50 cc der ersten wässerigen Lösung hinzufügt. (Sollte diese sich getrübt haben, so fügt man einige Tropfen Salpetersäure hinzu.) Die Summe der wasserlöslichen und citratlöslichen P_2O_5 wird in der Mischung entweder nach der Molybdän- oder der Citronensäuremethode bestimmt[3]).

4. Bestimmung der Phosphorsäure und des Feinmehls im Thomasphosphatmehl. A) Bestimmung der Gesammtphosphorsäure. a) Salzsäuremethode. 10 g des zerriebenen und durch Sieb Nr. 60 gesiebten Thomasmehls (bleiben erhebliche Mengen Eisen zurück, so sind dieselben in Rechnung zu ziehen) werden in einem Mess-

---

1) Die Darstellung der erforderlichen Lösungen. 1. Concentrirte Citratlösung. 150 g Citronensäure werden in eine Literflasche gebracht, in Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisirt. Der neutralisirten Lösung werden 10 g Citronensäure zugefügt und bis zur Marke wird mit Wasser verdünnt. 2. Verdünnte Citratlösung. 1 Vol. concentrirte Citratlösung wird mit 4 Vol. Wasser vermischt. 3. Concentrirte Ammonnitratlösung. 750 g Ammonnitrat werden in Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 1 *l* verdünnt. 4. Molybdänlösung. 150 g molybdänsaures Ammoniak werden in Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 1 *l* verdünnt und in 1 *l* Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gegossen. 5. Magnesiamixtur. 110 g krystallisirtes reines Chlormagnesium und 140 g Chlorammonium werden in 700 cc Ammoniakflüssigkeit (von 8 Proc. Ammoniak) und 1300 cc Wasser gelöst.

2) Veröffentlichung der Station agronomique de l'État Gembloux.

3) Herstellung der Petermann'schen Lösung. 500 g Citronensäure werden in Ammoniak (spec. Gew. 0,92) bis zur neutralen Reaction aufgelöst, wozu man etwa 700 cc Ammoniak gebraucht. Die abgekühlte Flüssigkeit wird auf das spec. Gew. 1,09 bei 15° gebracht und alsdann auf je 1 *l* 50 cc Ammoniak (spec. Gew. 0,92) hinzugefügt und filtrirt.

kolben von 500 cc Inhalt mit etwa 80 cc concentrirter Salzsäure übergossen und auf dem Sandbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Die Lösung wird mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und nach dem Erkalten mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. 50 cc des Filtrates werden nach Zusatz von 100 cc ammoniakalischer Citronensäurelösung nach Maercker (1500 g Citronensäure, 5000 cc 24proc. NH_3 auf 15 *l*) mit 25 cc Magnesiamixtur gefällt, $^1/_2$ Stunde im Rührapparate gerührt und nach 2stündigem Stehen filtrirt und weiter behandelt, wie oben bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure angegeben ist.

b) Schwefelsäuremethode. 10 g des Phosphats werden mit einigen cc verdünnter (1 : 2) Schwefelsäure übergossen und gut durcheinander geschüttelt; nach Hinzufügen von 50 cc concentrirter Schwefelsäure wird die Mischung anfangs zum Sieden, nachher nur bis zu beginnendem Sieden erhitzt, bis die ganze Masse zur Dickflüssigkeit eingedampft ist und starkes Stossen eintritt. Es wird dann aufgefüllt und kann die Analyse sowohl nach der Citrat- als auch nach der Molybdänmethode ausgeführt werden.

B) Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure nach P. Wagner (Chemzg. 1895).

Darstellung der Lösungen. Concentrirte Ammoniumcitratlösung. Die concentrirte Ammoniumcitratlösung soll für 1 *l* genau enthalten: 150 g krystallisirte reine Citronensäure und 23 g Ammoniakstickstoff (27,93 g NH_3). Die Citronensäure ist genau abzuwiegen und der Ammoniakgehalt durch Analyse genau zu ermitteln.

Ein Quantum von 10 *l* Citratlösung dieser Zusammensetzung hat man beispielsweise wie folgt hergestellt: 1500 g Citronensäure wurden in etwa 2 *l* Wasser und 3500 cc 8proc. Ammoniak gelöst; die abgekühlte Lösung wurde mit Wasser genau auf 8 *l* verdünnt, 25 cc dieser Lösung wurden auf 250 cc verdünnt, 25 cc dieser verdünnten Lösung mit etwa 3 g gebrannter Magnesia und 200 cc Wasser versetzt und unter Vorlage von 40 cc $\frac{n}{2}$-Schwefelsäure abdestillirt. Der gefundene Ammoniakstickstoff entsprach 20,0 cc $\frac{n}{4}$-Natronlauge; mithin enthielten die 8 *l* concentrirte Citratlösung $\frac{20,0 \times 0,0035}{2,5} \times 8000 = 224,0$ g Ammoniakstickstoff. Um also aus den 8 *l* Citratlösung, welche enthielten: 1500 g Citronensäure und 224,0 g Ammoniakstickstoff, 10 *l* Citratlösung herzustellen, welche enthalten sollten: 1500 g Citronensäure und 230 g Ammoniakstickstoff, waren den 8 *l* hinzuzufügen: 2 *l* Wasser, enthaltend 230 — 224 = 6 g Ammoniakstickstoff oder 7,3 g Ammoniak, oder 91 g 8proc. Ammoniak oder 94 cc Ammoniak von 0,967 spec. Gewicht.

Verdünnte Ammoniumcitratlösung. 2 Vol.-Th. concentrirte Ammoniumcitratlösung werden mit 3 Vol.-Th. destillirtem Wasser verdünnt.

Molybdänlösung. Die Molybdänlösung kann nach einer der folgenden Vorschriften bereitet werden:

Vorschrift a). 125 g Molybdänsäure werden in einen Literkolben gebracht, mit etwa 100 cc Wasser aufgeschlemmt und unter Zufügen von etwa 300 cc 8proc. Ammoniak gelöst. Die Lösung wird mit 400 g Ammoniumnitrat versetzt, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und in 1 *l* Salpetersäure von 1,19 spec. Gew. gegossen. Die Mischung wird 24 Stunden bei etwa 35° stehen gelassen und filtrirt.

Vorschrift b). 150 g molybdänsaures Ammonium werden in eine Literflasche gebracht und in Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 400 g Ammoniumnitrat versetzt, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und in 1 *l* Salpetersäure von 1,19 spec. Gew. gegossen. Die Mischung wird 24 Stunden bei etwa 35° stehen gelassen und filtrirt.

Magnesiamixtur. 110 g krystallisirtes reines Magnesiumchlorid und 140 g Ammoniumchlorid werden mit 700 cc Ammoniakflüssigkeit (von 8 Proc. NH_3) und 1300 cc Wasser übergossen. Nach mehrtägigem Stehen wird die Lösung filtrirt.

Die Bestimmungsmethode. 5 g Thomasphosphatmehl (ungerieben und ungesiebt, also im Zustande der Untersuchungsprobe, bez. der Handelswaare) bringt man in eine Halbliterflasche und füllt mit verdünnter Ammoniumcitratlösung, deren Temperatur 17,5° beträgt, bis zur Marke auf. Die Flasche wird mit einem Kautschukstopfen verschlossen und ohne Verzug 30 Minuten lang in einen Rotirapparat gebracht, der sich 30- bis 40mal in der Minute um seine Achse dreht. Die Mischung wird dann sofort filtrirt.

50 cc des Filtrats werden in ein Becherglas gebracht und mit 100 cc Molybdänlösung versetzt, das Becherglas wird in ein auf 80 bis 95° erwärmtes Wasserbad gestellt, nach 10 bis 15 Minuten herausgenommen und bei Zimmertemperatur erkalten gelassen. Alsdann wird filtrirt, der gelbe Niederschlag mit 1proc. Salpetersäure ausgewaschen und in etwa 100 cc ungewärmtem 2proc. Ammoniak gelöst. Die ammoniakalische Lösung wird unter Eintröpfeln und beständigem Umrühren mit 15 cc Magnesiamixtur versetzt, das Becherglas mit einer Glasscheibe bedeckt und etwa 2 Stunden zur Seite gestellt.

Die phosphorsaure Ammoniakmagnesia wird dann, falls nicht der Goochtiegel zur Anwendung kommt, auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt gesammelt, mit 2proc. Ammoniak ausgewaschen, getrocknet, im Bunsenbrenner bis zur vollständigen Veraschung der Filterkohle (30 bis 40 Minuten) und schliesslich noch 2 Minuten im Rössler'schen Ofen geglüht, im Exsiccator erkalten gelassen und gewogen.

C) Bestimmung des Feinmehlgehaltes. 50 g Thomasmehl werden in einem Sieb Nr. 100 von Amandus Kahl in Hamburg 15 Minuten lang mit der Hand oder in einem geeigneten Schüttelwerk geschüttelt.

5. Bestimmung des Kali in den Kalisalzen[1]). A. Untersuchungsmethoden für die concentrirten Kalisalze. 1. Chlorkalium. a) Kaliumchloridbestimmung. 7,6405 g der fein zerriebenen Probe werden zu 500 cc aufgelöst. Bei Salzen, die mehr als 0,5 Proc. Schwefelsäure (SO_3) enthalten, ist eine vorherige Umwandlung der Sulfate in die entsprechenden Chlorverbindungen durch Ausfällen mit salzsaurer Baryumchloridlösung erforderlich. 20 cc (= 0,3056 g Salz) der Lösung bez. des Filtrats werden in einer flachen Porzellanschale von etwa 10 cm Durchmesser nach Zusatz von 5 cc Platinchloridlösung auf dem Wasserbade unter häufigem Umschwenken soweit eingedampft, dass beim Erkalten die syrupdicke Flüssigkeit schnell in feinen Krystallen anschiesst. Der Abdampfrückstand wird nun im trockenen Zustande mit einem Glasstempel ganz fein zerrieben, mit etwa 20 cc Alkohol nochmals durchgerührt und auf ein bei 120 bis 130° bis

1) Die nachfolgenden Methoden der Kaliuntersuchung wurden von dem Verkaufssyndicat der Kaliwerke als die in der Stassfurter Kaliindustrie gebräuchlichen Untersuchungsmethoden mitgetheilt.

zur Gewichtsconstanz (wozu ungefähr eine Stunde nöthig) getrocknetes, warm gewogenes und vorher mit Alkohol angefeuchtetes Filter gespült, wobei man Sorge trägt, dass die zuerst aufgegossene Flüssigkeit den Rand des Filters nicht berührt. Das Filtriren kann mit Hilfe eines mässig stark wirkenden Saugapparates beschleunigt werden. Das vollständige Auswaschen des Kaliumplatinchlorids kann mit Leichtigkeit auf dem Filter ausgeführt werden. Das Filter mit dem Niederschlag wird nach möglichst vollständigem Absaugen des Alkohols und Abpressen zwischen Filtrirpapier bei 120 bis 130° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, wozu in der Regel 20 Minuten genügen, und warm gewogen. 1 Milligramm Kaliumplatinchlorid entspricht 0,1 Proc. Kaliumchlorid.

b) Natriumchloridbestimmung. 12,5 g Chlorkalium werden nach Zusatz von etwas Kaliumcarbonat (um Magnesium- und Calciumverbindungen in Carbonate überzuführen) in einem 250 cc-Kolben mit 25 cc Wasser kochend gelöst, worauf der Kolben bis zur Marke mit absolutem Alkohol aufgefüllt wird. Von dem filtrirten Inhalte werden 100 cc (5 g Salz) nach Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Salzsäure, um etwa vorhandenes Kaliumcarbonat in Kaliumchlorid überzuführen, in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne eingedampft; der Rückstand wird schwach geglüht und gewogen. In diesem Gemisch von Kaliumchlorid und Natriumchlorid wird entweder das Kaliumchlorid in bekannter Weise durch Platinchlorid bestimmt und aus der Differenz das Natriumchlorid berechnet, oder durch Titration der Gesammtalkalien mittels $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung festgestellt.

c) Magnesiumchloridbestimmung. 25 g Chlorkalium werden in einem 500 cc-Kolben aufgelöst und mit 10 cc Normal-Kalilauge versetzt. Nachdem der Kolben bis zur Marke aufgefüllt und die Flüssigkeit filtrirt ist, titrirt man 50 cc des Filtrats mit $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure. Die in Lösung bleibenden Calciumverbindungen beeinflussen das Resultat nicht.

2. Kaliumsulfatbestimmung in schwefelsaurem Kali bez. schwefelsaurer Kali-Magnesia. 8,9235 g der fein zerriebenen Probe werden in einem 500 cc-Kolben unter Zusatz von 20 cc concentrirter Salzsäure mit etwa 350 cc Wasser kochend gelöst. Die Ausfällung der Schwefelsäure wird durch tropfenweises Zusetzen (aus einer Glashahnbürette) von Baryumchloridlösung in die im Kochen zu haltende Salzlösung bewirkt. Ob die Schwefelsäure ausgefällt ist, erkennt man mit grosser Schärfe daran, dass ein Körnchen Baryumchlorid in der durch Absetzen des Baryumsulfatniederschlags geklärten Flüssigkeit keine Trübung erzeugt. Ein etwaiger Ueberschuss an Baryumchlorid ist durch Schwefelsäure zu entfernen. Nach beendeter Ausfällung und Erkalten der Lösung wird der Kolben bis zur Marke aufgefüllt und 20 cc (= 0,357 g Salz) der filtrirten Lösung wie gewöhnlich mit 5 cc Platinchlorid weiter behandelt. 1 mg K_2PtCl_6 entspricht 0,1 Proc. K_2SO_4. Zu dem gefundenen Gehalt an Kaliumsulfat sind bei schwefelsaurem Kali 0,3 Proc. hinzu-

zuaddiren, während bei schwefelsaurer Kali-Magnesia keine Correction erforderlich ist.

3. Kaliumchlorid- bez. Kaliumsulfatbestimmung in calcinirten Düngesalzen. 15,281 g (für Kaliumchlorid) bez. 17,847 g (für Kaliumsulfat) der Probe werden in einem 500 cc-Kolben unter Zusatz von 10 cc concentrirter Salzsäure in Wasser gelöst, zu 500 cc aufgefüllt, filtrirt und 250 cc (= 7,6405 g bez. 8,9235 g) des Filtrats in einem 500 cc-Kolben, wie beim Kaliumsulfat angegeben, mit Baryumchloridlösung behandelt.

B. Magnesiumsulfatbestimmung im Kieserit. 10 g fein zerriebenen Kieserits werden in einem etwa bis zu $^2/_3$ mit Wasser gefüllten 500 cc-Kolben nicht unter 1 Stunde gekocht. Die Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit 50 bis 60 cc Doppel-Normal-Kalilauge und 20 cc einer Lösung (1 : 10) von neutralem Kaliumoxalat versetzt, der Kolben bis zur Marke angefüllt und die Flüssigkeit nach $^1/_4$ Stunde filtrirt. 500 cc des Filtrats werden sodann mit $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure zurücktitrirt. Zu dem gefundenen Gehalt an Magnesiumsulfat sind 0,2 Proc. hinzuzuaddiren.

C. Untersuchungsmethoden für die Kalirohsalze. (Carnallit, Kainit, Sylvinit und Bergkieserit.) 1. Vorbereitung der Probe. Es empfiehlt sich, eine möglichst grosse Probe von mindestens 0,5 k Gewicht zuvor auf einer Mühle bez. in einem Mörser fein zu mahlen, um etwa durch grobe Mahlung entstehende Differenzen zu vermeiden.

2. Kalibestimmung nach der Fällungsmethode. 35,70 g Kainit oder Sylvinit bez. 30,56 Carnallit oder Bergkieserit werden im 500 cc-Kolben mit 350 cc Wasser unter Zusatz von 10 cc Salzsäure kochend gelöst und nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt. 50 cc des Filtrats werden im 200 cc-Kolben mit Baryumchlorid wie bekannt ausgefällt und 20 cc (= 0,3570 g bez. 0,3056 Substanz) werden darauf mit 5 cc Platinchloridlösung eingedampft und auf die gewöhnliche Weise weiter verarbeitet.

3. Vollständige Analyse der Kalirohsalze. Man löst zu diesem Zwecke 100 g Substanz unter Kochen in etwa 500 cc Wasser, filtrirt die Lösung, wäscht aus und füllt das Filtrat zu 1 *l* auf. Ein Theil Flüssigkeit wird zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure nach der bekannten Methode durch Fällen mittels Baryumchlorid und ein anderer Theil zur Kalk- und Magnesiabestimmung benutzt. Behufs Bestimmung der Chloralkalien fällt man aus 100 cc der vorhandenen Lösung (= 10 g Substanz), nachdem die Flüssigkeit mit Salzsäure eingesäuert und zum Sieden erhitzt ist, die Schwefelsäure mittels Baryumchlorid in einem 500 cc-Kolben vollständig aus, ohne einen Ueberschuss des letzteren anzuwenden. Von dieser Flüssigkeit werden 50 cc (= 1 g Substanz) zur Trockne verdampft, um die Salzsäure zu entfernen, und darauf wird das Magnesiumchlorid durch Glühen mittels Oxalsäure zerlegt. Nach dem Glühen befeuchtet man den Rückstand mit wenig Ammoniumcarbonat, um den gebildeten Aetzkalk in Calciumcarbonat überzuführen. Die vom

Kalk und von der Magnesia vollständig befreiten Chloralkalien werden gewogen und in denselben wird das Kaliumchlorid mittels 10 cc Platinchlorid bestimmt. Nach Abzug des Kaliumchlorid ergibt sich das Natriumchlorid. Die Berechnung der Salze beim Kainit und Sylvinit wird in der Weise ausgeführt, dass von der Gesammtmenge der gelösten Schwefelsäure zunächst diejenige Schwefelsäure in Abzug gebracht wird, welche im Calciumsulfat vorhanden ist. Der Rest der Schwefelsäure wird in zwei Theile getheilt, um danach den Gehalt an Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat nach molecularen Verhältnissen, wie diese Salze im Kainit und Schönit vorhanden sind, zu berechnen. Bleibt Kalium übrig, welches nach dieser Berechnung nicht an Schwefelsäure gebunden ist, so ist solches als Kaliumchlorid vorhanden. Die nicht an Schwefelsäure gebundene Magnesia ist ebenfalls auf Magnesiumchlorid zu berechnen. Bei dieser Berechnung ergibt sich, wieviel Kalium einerseits als Kainit, K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2 + 6H_2O$, und als Schönit, K_2SO_4, $MgSO_4 + 6H_2O$, und andererseits als Kaliumchlorid vorhanden ist. Das Natrium wird als Natriumchlorid angegeben. Die Berechnung der Salze im Carnallit und Bergkieserit findet in der Weise statt, dass das gefundene Calciumoxyd auf Calciumsulfat und die nicht an Calcium gebundene Schwefelsäure auf Magnesiumsulfat verrechnet wird. Die nicht an Schwefelsäure gebundene Magnesia wird als Magnesiumchlorid angegeben.

D. Wasserbestimmung. Die Wasserbestimmung wird beim Chlorkalium und den übrigen concentrirten Salzen in der Weise ausgeführt, dass 10 g der Probe im bedeckten Platintiegel über kleiner Flamme etwa 10 Minuten bei dunkler Rothglut erhitzt werden. Bei magnesiumchloridreichen Salzen ist die durch das Glühen entstehende Zersetzung des Magnesiumchlorids durch Bedecken der Probe mit gut ausgeglühtem gebrannten Kalk zu verhüten, oder es ist der Chlorverlust unter Berücksichtigung der Sauerstoffaufnahme durch doppelte Titration zu ermitteln und bei der Berechnung des Wassergehaltes abzuziehen.

Den Wirkungswerth phosphorsäurehaltiger Düngemittel beurtheilt G. Paturel (Ann. agr. 21, 325) nach der Löslichkeit in einer 1proc. Citronensäurelösung.

Ammoniumphosphomolybdat haben A. A. Blair und J. E. Whitfield (J. Amer. 17, 10, 747) untersucht. Sie fanden das Verhältniss von Phosphor zu Molybdänsäure wie 1,794, den Werth von Molybdänsäure zu Eisen 0,88163, so dass die Molybdänsäure zu $Mo_{24}O_{37}$ reducirt wird.

Bestimmung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure. R. de Roode (J. Amer. 17, 43) wird durch seine Untersuchungen zu folgenden Schlüssen geführt:

1. Die gegenwärtig gebräuchliche Methode der Phosphorsäurebestimmung scheint etwas zu hohe Werthe zu ergeben.

2. Die erhaltenen Procentzahlen sind bei Anwendung grösserer Substanzmengen niedriger und genauer als die bei Anwendung kleinerer Mengen gewonnenen Resultate.

3. Etwas niedrigere und zwar genauere Resultate werden erhalten, wenn man zu der zu untersuchenden Lösung eine Phosphorsäurelösung von bekanntem Gehalte hinzufügt und den der letzteren Lösung entsprechenden Betrag von der Gesammtmenge der gefundenen Phosphorsäure abzieht.

4. Man erhält ebenfalls genauere Werthe, wenn man das Magnesiumpyrophosphat der ersten Bestimmung wieder auflöst, fällt und nochmals wägt.

5. Die Fällung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure ist nach viertelstündigem Stehen der 65° warmen Lösung eine vollständige.

Phosphorsäurebestimmung nach dem Molybdänverfahren. H. Neubauer (Z. anorg. 10, 60) empfiehlt, den Tiegeldeckel mit einem dünnen Magnesiumoxydüberzug zu versehen, um die beim Glühen entweichende Phosphorsäure zurückzuhalten. Er empfiehlt folgende Arbeitsweise: Der gelbe Niederschlag wird in 100 cc 2,5proc. Ammoniakflüssigkeit gelöst. Die Fällung geschieht mit der üblichen Magnesiummischung (55 g kryst. Magnesiumchlorid und 70 g Ammonchlorid auf 2 *l* 2½proc. Ammoniak) langsam unter Umrühren (Zufügen von 10 cc Magnesiummischung), soll mindestens 1 Minute in Anspruch nehmen. Die Anwendung des Goochtiegels ist nicht rathsam. Will man die flüchtige P_2O_5 direct mit dem MgO-Deckel bestimmen, so ist das Filter bei möglichst niedriger Temperatur zu verbrennen, bei Steigerung der Hitze, auch wenn der Niederschlag noch nicht völlig weiss ist, der Deckel aufzulegen, da sich schon bei mittlerer Glut etwas P_2O_5 verflüchtigt. Das Glühen ist etwa 1 Stunde lang über einem starken Terquem- oder Teclubrenner fortzusetzen. Besonders bei grösseren Niederschlägen empfiehlt es sich, durch weiteres ½stündiges Glühen sich von der Gewichtsconstanz des Niederschlags zu überzeugen. Der ganze Tiegel muss sich in voller Glut befinden und nicht blos der untere Theil desselben, wie oft über einem schwachen Gebläse oder bei einem im Thondreieck befindlichen Tiegel. Ein leichter Tiegel verdient vor einem schweren den Vorzug. Durch Anstellung eines dem wirklichen ganz analogen blinden Versuchs muss man sich auf das sorgsamste davon überzeugen, dass der mit MgO versehene Deckel nicht schon unter dem Einfluss des verbrennenden Gases allein an Gewicht zunimmt. An Schwefelverbindungen reiches Gas ist zu verwerfen, statt dessen kann vortheilhaft Spiritus in einem geeigneten Brenner angewandt werden.

Phosphorbestimmung mittels Molybdänlösungen will J. Hanamann (Chemzg. 1895, 553) vereinfachen.

Bestimmung löslicher Phosphorsäure. Nach V. Edwards (Chem. N. 71, 69) werden sehr gute Resultate erhalten, wenn man die filtrirte wässerige, phosphorsäurehaltige Lösung mit 50 cc einer Lösung von citronensaurem Magnesium und einem Ueberschuss von Ammoniak unter kräftigem Umrühren versetzt, nach 2½stündigem Stehenlassen filtrirt, mit verdünntem Ammoniak wäscht, trocknet und glüht. Längeres Stehen des Niederschlages gibt etwas geringere Werthe.

Zur Bestimmung kleinerer Mengen Phosphorsäure ist nach E. G. Runyan und H. W. Wiley (Eng. Min. 1895, 58) das Citratverfahren nicht geeignet.

Knochenmehl. Untersuchungen von entleimtem Knochenmehl mit 1 Proc. Stickstoff und 28 bis 29 Proc. Phosphorsäure ergaben (nach Wagner — vgl. S. 494) 72,5 Proc. bis 76,4 Proc. von der Gesammtphosphorsäure als citratlösliche. Diese Thatsache widerspricht nach C. Antz (Chemzg. 1895, 1875) der von verschiedenen Seiten aufgestellten Behauptung, dass die überlegene Wirkung des Thomasmehles gegenüber dem Knochenmehle durch den hohen Gehalt des ersteren an citratlöslicher Phosphorsäure bedingt sei.

Zur Bestimmung der Thonerde in Phosphoriten werden nach H. Lasne (C. r. 121, 63) 1,25 g der Probe mit Salzsäure zur Trockne verdampft, wobei die Fluoride zerstört werden, während die Kieselsäure unlöslich gemacht wird. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und filtrirt; die Lösung giesst man in eine in einer Nickelschale befindliche Lösung von 5 g reinem Aetznatron und 1 g Natriumphosphat und erwärmt das Gemisch unter Umrühren 1 Std. lang auf ungefähr 100°. Man bringt das Gesammtvolumen der Flüssigkeit auf 250 cc, filtrirt 200 cc ab, entspr. 1 g der Probe, in welcher die Thonerde in bekannter Weise bestimmt wird.

Nitrate als Düngemittel. O. Pitsch und J. van Haarst (Landw. Vers. 46, 357) stellten weitere Versuche darüber an, ob salpetersaure Salze für die Entwicklung der landwirthschaftlichen Kulturgewächse unentbehrlich sind.

Stickstoffbestimmung im Peruguano. Heiber (Landw. Vers. 46, 407) bestimmte in 7 Guanoproben den Stickstoff einmal nach Jodlbaur und einmal nach dem Auswaschverfahren (5 g mit 500 cc Wasser):

	Stickstoff nach Jodlbaur	Auswaschverfahren Stickstoff im Filtrat	Stickstoff im Rückstand	Gesammt-Stickstoff
Cinchas	5,29	3,31	1,23	4,54
Labos de Tierra	2,98	1,64	1,10	2,74
Indepedencia Bay	5,44	3,71	1,06	4,77
Corcovado	9,63	4,29	2,23	6,52
Pabellon de Pica	7,56	6,25	0,98	7,23
" " "	7,02	5,46	1,16	6,62
Huanillos	3,79	2,60	1,05	3,65

Für die Stickstoffbestimmung lagen folgende Anträge der Düngercommission (S. 483) vor: 1. Märcker: Die Bestimmung des Ammoniakstickstoffes in den Ammoniaksalzen des Handels und den ammoniakalischen Düngemitteln erfolgt durch Destillation mit Magnesia. — 2. Loges: Bei allen Proben, die als „Ammoniak-Superphosphate“ bezeichnet sind, ist nur der Gehalt an Ammoniakstoff in den Analysenattesten anzugeben, falls nicht die Ermittelung des Gesammtstickstoffes ausdrücklich verlangt wurde. — 3. Loges: Bei Mischdüngern mit organischem Stickstoff sind zur Bestimmung des Gesammtstickstoffes nach Kjeldahl 10 g aufzuschliessen; von der Lösung ist ein aliquoter Theil abzudestilliren.

Zur Bestimmung des Nitratstickstoffes neben organischem Stickstoff im thierischen Dünger u. dgl. empfehlen Th. Pfeifer und H. Thurmann (Landw. Vers. 46, 1) folgendes Verfahren. Von der Flüssigkeit werden 50 cc Salpeter in ein Lintner'sches Druckfläschchen eingefüllt und darin nach dem Hinzufügen von etwa 10 g Natriumhydrat etwa 8 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt, wozu ein gewöhnlicher kleiner Trockenschrank benutzt werden kann. Nach dem Erkalten wird der Flascheninhalt in einen Destillationskolben gegossen und der fest an der Flaschenwandung haftende Belag auf ein Filter gespült, welches auf den Destillationskolben gesetzt wird. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet und zurückgestellt. Inzwischen wird die Flüssigkeit, nachdem der Gehalt derselben an Natriumhydrat durch Hinzufügen von Lauge auf die bei der Salpeterbestimmung übliche Höhe gebracht worden ist, so lange gekocht, bis keine Spur von Ammoniak mehr entweicht. Man überzeugt sich hiervon am sichersten durch zeitweises Aufsetzen eines Kugelrohres, wie es bei der Stickstoffbestimmung gebraucht wird; die ersten aus dem schräggebogenen, etwas verlängerten Rohr abfliessenden Wassertropfen dürfen keine alkalische Reaction erkennen lassen; eine Prüfung der heissen Dämpfe ist viel weniger empfindlich. Wurde die Flüssigkeit alsdann zur Controle in üblicher Weise längere Zeit weiter destillirt, so liess sich in dem in titrirter Schwefelsäure aufgefangenen Destillat keine Spur von Ammoniak nachweisen, ein sicheres Zeichen, dass die Zersetzung vollständig beendigt war. Hierauf wird der getrocknete Niederschlag dem Kolbeninhalt wieder zugesetzt, das Filter mit etwas Essigsäure und Wasser zur Gewinnung etwaiger noch am Papier haftender Spuren von Nitraten ausgewaschen und nunmehr die Reduction mit Zink-Eisen in üblicher Weise bewirkt. Die Destillation erfordert wegen des erwähnten Schäumens grosse Vorsicht und muss meist wiederholt werden. Es wird auffallen, wie lange das Kochen mit Lauge fortgesetzt werden muss. Das Erhitzen unter Druck scheint theilweise nur eine Lockerung der Stickstoffverbindungen zu bewirken, und letztere zerfallen dann erst vollständig bei der erwähnten Behandlung.

Bestimmung von Kali in Düngemitteln nach R. de Roode (J. Amer. 17, 85; Z. angew. 1895, 145 u. 171).

Magnesium-, Strontium- und Aluminiumverbindungen.

Metalle nicht angreifende Chlormagnesiumlauge. Nach T. B. Dupré jun. (D. R. P. Nr. 84 144) verhindert schon ein etwa 1proc. Zusatz von Borax die oxydirende Einwirkung von Luft und Lauge auf Metall; eine Erneuerung der Chlormagnesiumboraxlauge in längeren Zwischenräumen erweist sich als vortheilhaft. Durch Zusatz von Glycerin zu letzterer umgeht man die Ausscheidung von Salz bei Kältetemperatur — bei Anwendung der Lauge im concentrirten Zustande

— und ein etwa 10proc. Zusatz von Glycerin verleiht der Chlormagnesiumboraxlauge einen Viscositätsgrad, der sie in manchen Fällen als Schmiermittel geeignet machen dürfte.

Magnesiumcarbonat erhält man nach C. Kippenberger (D. R. P. Nr. 78767) aus einem Gemenge der Carbonate des Calciums, Magnesiums, Mangans mit Eisenhydrat durch Behandlung mit Alkalicarbonatlösung.

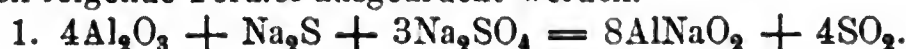
Nutzbarmachung der bei der Darstellung von Kohlensäure aus Magnesit erhaltenen Magnesia von H. Endemann (J. Chem. 1895, 127). Zur Verwendung für Magnesiasteine werden auf 3 Th. frisch calcinirter Magnesia 2 Th. einer kalt gesättigten sauren Ammoniumoxalatlösung verwendet, enthaltend ungefähr 7,5 Proc. Salz. (Vgl. Z. angew. 1895, 707.)

Aufschliessen schwer- bez. unlöslicher Verbindungen. Nach W. Pataky (D. R. P. Nr. 84290) lässt sich die Einwirkung des Salmiaks auf solche Verbindungen beträchtlich steigern, wenn man Druck anwendet, wobei jedoch die Reactionstemperatur im Verhältniss zu dem angewendeten Druck stets so zu regeln ist, dass die Salmiakdämpfe sich im dissociirten Zustande befinden. Das Verfahren soll besonders zur Regenerirung der Strontianrückstände von Melasseentzuckerungen dienen. Von dem in Strontianrückständen enthaltenen unlöslichen Strontian können durch Erhitzen mit Salmiak ohne Druck nur 8 bis 9 Proc., dagegen unter Anwendung von Druck etwa 26 Proc. löslich, also nutzbar gemacht werden. Zur Ausführung dieses Verfahrens werden die trockenen, möglichst zerkleinerten Stoffe mit einem durch Versuche festzustellenden Procentsatz von Chlorammonium oder schwefelsaurem Ammon im Druckgefäss unter Umrühren bei einer Temperatur von 200 bis 360° einem Druck von 3 bis 10 Atm. ausgesetzt. Nach genügender Einwirkung wird das überschüssige Reagens in Verbindung mit den übrigen flüchtig gewordenen Körpern abgetrieben und so, von den nicht flüchtigen Verbindungen getrennt, aufgesammelt. Der hinterbliebene, nicht flüchtige Rückstand kann weiter durch Behandlung mit einem entsprechenden Lösungsmittel, z. B. Wasser, in einen löslichen und in einen in dem angewendeten Lösungsmittel unlöslichen Theil geschieden werden. Das so in drei oder mehr Theile getheilte Material kann nun je nach Zusammensetzung und erwartetem Endproduct weiteren Reinigungen und Zerlegungen, besonders durch Fällung oder Elektrolyse, unterworfen werden. Die im Sublimationsproduct enthaltenen Ammoniumverbindungen werden in bekannter Weise wieder in Chlorammon bez. Ammoniumsulfat übergeführt.

Untersuchung von Strontianhydrat und Glühmassen. Nach F. Murke (D. Zucker. 1895, 258) bestehen die Glühmassen aus SrO und Rückstand. Die Rückstandsanalysen zeigen nun durchweg, dass die vorhandenen Säurereste SiO_2, SO_3 und CO_2 bei weitem nicht ausreichen, die vorhandenen Basen SrO und CaO zu neutralisiren, sodass man sich die Zusammensetzung des Rückstandes folgendermaassen zu

denken hat: Freies SrO + (SrO)m(SiO_2)n + (SiO)o (SO_3)p + (SiO)q (CO_2)r + Wasser u. s. w. 200 m, o und q > n, p und r, und zwar scheinen die Verbindungen (SrO)m(SiO_2)n u. s. w. sehr verschiedenartig zu sein, ihrem verschiedenen Verhalten nach dem Chlorammon gegenüber, da häufig mit Chlorammon annähernd gleiche, sehr häufig aber um ganze Procente höhere Resultate erzielt werden als nach der Wasserextractionsmethode. Da in der Praxis die Glühmassen u. dgl. selbstverständlich mit Wasser ausgelaugt werden und nur das wasserlösliche SrO für den Fabrikbetrieb in Frage kommt, die höheren mit Chlorammon erhaltenen Zahlen also für den Betrieb werthlos sind, so sollte bei den fraglichen Analysen allein die Wasserextractionsmethode in Anwendung kommen. (Vgl. Z. angew. 1895, 172.)

Alkalialuminat erhält D. A. Peniakoff (D. R. P. Nr. 80 063) durch Glühen von Bauxit oder anderen thonerdehaltigen Verbindungen (wie z. B. Aluminiumsulfat) mit Alkalisulfat bei Gegenwart von Schwefelalkalien oder Pyriten, wobei das entwickelte Schwefligsäuregas zwecks Gewinnung von Alkalisulfat und Chlor mit Luft gemischt oder in Gegenwart bekannter Sauerstoffüberträger (z. B. BaO_2) auf Alkalichlorid in bekannter Weise zur Einwirkung gebracht werden kann. Die Zersetzung soll durch folgende Formel ausgedrückt werden.

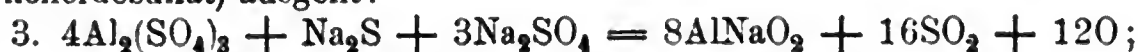


$$1.\ 4Al_2O_3 + Na_2S + 3Na_2SO_4 = 8AlNaO_2 + 4SO_2.$$

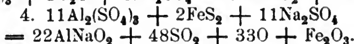
Ein weiterer Vortheil lässt sich angeblich erzielen durch Ersetzen des Schwefelalkalis durch Pyrit, da hierdurch eine noch viel lebhaftere Reaction herbeigeführt wird.

$$2.\ 11Al_2O_3 + 2FeS_2 + 11Na_2SO_4 = 22AlNaO_2 + Fe_2O_3 + 15SO_2.$$

wobei 1 Th. Pyrit auf 6 bis 7 Th. Alkalisulfat kommen würde. Der Schwefel des Pyrits wird dabei gleichfalls zu Schwefligsäure verbrannt, was ein Mehr von 36 Proc. in der Ausbeute an Schwefligsäure ausmacht. Wenn man von irgend einem anderen thonerdehaltigen Material (wie z. B. Thonerdesulfat) ausgeht:



$$3.\ 4Al_2(SO_4)_3 + Na_2S + 3Na_2SO_4 = 8AlNaO_2 + 16SO_2 + 12O;$$



$$4.\ 11Al_2(SO_4)_3 + 2FeS_2 + 11Na_2SO_4 = 22AlNaO_2 + 48SO_2 + 33O + Fe_2O_3.$$

Zur Herstellung von Thonerde wird nach J. Heibling (C. r. 119, 609) Thon mit 3,5 Mol. Ammonsulfat auf 270 bis 280° erhitzt; Ammoniak entweicht. Der Alaun wird ausgezogen, durch Krystallisation von Eisen befreit und mit feuchtem, warmem Ammoniak behandelt, wobei körnige Thonerde entsteht, die sich durch Waschen von Kalium- und Ammoniumsulfat leicht befreien lässt.

Bleiverbindungen.

Zur Herstellung von Bleiweiss sind nach E. van den Hoff (D. R. P. Nr. 81 590) auf einer Holzbühne aus Holz gefertigte Fässer, die 6 bis 20 hl Inhalt haben, wagerecht mit ihrer Längsachse gelagert, in der Weise, dass einige eiserne Reifen derselben auf dreh-

baren Rollen ruhen. Jedes Fass trägt einen eisernen Radkranz, in welchen eine auf einer Welle sitzende Schnecke greift, so dass die ganze Reihe Fässer in Umdrehung versetzt werden kann. Jedes Fass hat in der Mitte der Böden kreisrunde, etwa 45 mm grosse Oeffnungen, welche durch ein die Mittelachse bildendes Rohr verbunden sind. Dieses ist aus Weiden oder spanischem Rohr geflochten oder besteht sonst aus einem porösen, von aussen her Luft in das Fass lassenden Material. Im vorderen Boden ist ein Schau- und Abfüllglas, sowie ein Thermometer eingesetzt. Rechtwinklig zu dem Rohr und dieses durchdringend ist in der Mitte des Fasses noch ein Rohr angebracht, dessen eines Ende durch eine Auslassröhre mit der Fasswand verbunden ist. Das ganze Fass wird mit derben Hobelspänen aus Buchenholz angefüllt, doch kann auch Holzkohle o. dgl. genommen werden. Dieses Füllmittel wird mit dem gleichen Volumen Bleiblech in Form von spiralförmig gewundenen Streifen vermischt und in die Fässer eingefüllt. Hierauf wird das Fass zur Hälfte mit Essig angefüllt, welcher in 100 *l* etwa 8 k Essigsäure enthält; erforderlich ist es jedoch, dass derselbe solcher ist, der direct durch Oxydation von Alkohol entstanden ist. Dieser Essig wird vor der Einfüllung auf 45° erwärmt und das so beschickte Fass etwa 24 Stunden der Ruhe überlassen; hierauf zieht man etwa $^1/_5$ der Flüssigkeit ab und ersetzt dieselbe durch einen besonderen, 9 Proc. Alkohol haltenden Wein oder eine andere vergohrene, alkoholhaltige Flüssigkeit. Alsdann erwärmt man durch eingelassenen Dampf den Fassinhalt auf 38° und setzt nun die Fässer in Umdrehung. Die Uebersetzung wird so gewählt, dass die Fässer in 3 Stunden eine Umdrehung machen: während der Nachtzeit unterbleibt diese Bewegung, um die Essigbildung noch mehr zu befördern. Es ist darauf zu achten, dass während der ganzen Dauer der Arbeit, die etwa 8 Tage währt, die Temperatur in den Fässern stets auf 30 bis 35° verbleibt. Dementsprechend ist die Temperatur in den Fabrikationsräumen zu reguliren, die stets 28 bis 30° betragen muss. Die Reaction ist beendigt, wenn die Oxydation des ganzen Alkohols festgestellt wird und wenn die Flüssigkeit nur noch etwa 1 Proc. Essigsäure enthält. Ist der Endpunkt eingetreten, so lässt man das Fass noch 1 $^1/_2$ Umdrehungen machen, um möglichst viel Blei in der Flüssigkeit zu lösen, und lässt alsdann die bleiweisshaltige Flüssigkeit in Decantirbottiche ab, die unterhalb der Fässer stehen. (Vgl. Z. angew. 1895, *383.)

Zur Herstellung von Bleiweiss wird nach J. S. M. Arthur (D. R. P. Nr. 83 626) zuerst eine Lösung von Natrium- oder Kaliumtartrat oder eines Gemisches dieser Salze oder des unter dem Namen Seignettesalz bekannten Doppeltartrats erzeugt. Die Lösung, welche neutral oder wenig alkalisch sein soll (die Alkalität wird zweckmässig durch Zusatz von Aetznatron oder Aetzkali erzeugt), kann 10 bis 20 Th. des Tartrats auf je 1000 Th. Wasser enthalten; 14 Th. Tartrat lassen ein besonders gutes Resultat erzielen. Zu der Lösung, welche bis etwa zum Kochpunkt erhitzt wird, setzt man Bleioxyd, besonders vortheilhaft Massicot oder Bleiglätte. Die anderen Oxyde von Blei, wie sie gewöhnlich

im Handel vorkommen, sind nur bis zu einem gewissen Grade in den angegebenen Lösungen löslich; soweit sie aber löslich sind, können auch sie für die angegebenen Zwecke benutzt werden. Das Gemisch wird durchgerührt bez. bewegt, um das Absetzen des Oxyds zu verhindern und die beabsichtigte Reaction zu erleichtern. Oder man kann die Lösung über bez. durch eine Schicht des Bleioxyds von mässiger Stärke (etwa 5 cm) treten lassen. Wenn das Bleioxyd oder der grösste Theil desselben aufgelöst worden ist, werden die ungelöst gebliebenen Rückstände abgeschieden und Kohlensäure durch die Lösung geleitet, welche auf der bezeichneten Temperatur erhalten wird. Das in Lösung befindliche Blei wird allmählich als Bleicarbonat oder Bleiweiss ausgefällt, welches nach Abscheidung der Flüssigkeit, Reinigung und Trocknung in bekannter Weise benutzt werden kann. Die Lösung und Waschwässer, welche von dem Bleiweiss abgeschieden werden, können immer wieder verwendet werden, nachdem sie erforderlichenfalls durch Abdampfung auf die entsprechende Concentration gebracht wurden.

Kammer zur Herstellung von Bleiweiss nach holländischer Methode von J. V. Walton (D. R. P. Nr. 80 389) ist gekennzeichnet durch in verschiedenen Etagen angebrachte, gleichzeitig die Laufschienen eines Wagens und die Unterstützung für die die Bleitöpfe aufnehmenden Roste bildende horizontale Trägerreihen und auf die Träger aufzulegende, die Lohbeete tragende Bretter, welche die Kammer in einzelne Etagen theilen, durch welche die Luft mittels in den Wandungen angeordneter Kanäle zickzackförmig hindurchgeführt werden kann.

Zur Herstellung von Bleiweiss soll man nach A. J. Smith (D. R. P. Nr. 80 903) Bleispäne zunächst mit einer Schicht basischer Bleimilch, die beispielsweise durch Zusatz schwacher Essigsäure zu trockenem Bleiweiss gewonnen wird, überziehen und die so überzogenen Bleistücke der Einwirkung von sauren, mit Wasserdampf und Luft gemischten Dämpfen aussetzen, wobei behufs Erneuerung oder Vervollständigung des Ueberzuges in passenden Zeitabständen basische Milch auf die Bleitheile aufgespritzt wird. Man verwendet für einen Stapel von etwa 75 mm Höhe Bleistreifen von etwa 2 bis 2,5 mm Breite und von ungefähr 1,8 mm Dicke. Diese schichtet man so auf, dass genügende Zwischenräume für die Zersetzungsdämpfe zwischen den Bleistreifen des Stapels vorhanden sind. Die basische Bleimilch wird aus trockenem Bleiweiss gewonnen, das mit schwacher Essigsäure oder anderer passender Säure und nach Bedarf mit Wasser angerührt wird. Am besten taucht man die Streifen in die Bleimilch ein und lässt sie dann trocknen, ehe man sie in die Umsetzungskammer einbringt. Hierbei muss jedoch mit Sorgfalt verfahren werden, damit der ganze Einsatz gleichmässig mit dem basischen Bleisalz in Form einer weissen Deckschicht überzogen wird. Nachdem die Logen mit den so vorbereiteten Bleistreifen in der Umsetzungskammer über einander gestellt sind, wird die Kammer geschlossen. In dieselbe wird nun durch verschliessbare Oeffnungen über jede der Logen hinweg ein Strahl Säuredampf, Wasserdampf und Luft, im Mengen-

verhältniss nach der Art des Einsatzes bemessen, eingeführt. Nachdem der Einsatz einer derartigen Behandlung etwa während einer Stunde (je nach Aussehen desselben) unterzogen wurde, werden in die Umsetzungskammer kohlensäurehaltige Gase bez. Herdgase aus einem Ofenschacht eingeführt. Man lässt diese Gase in regelmässigen Zeitabschnitten, jeden Tag etwa 1 Stunde lang, durch den Umsetzungsraum streichen. Demnächst unterwirft man den Einsatz der Wirkung der durch Aufspritzen zugeführten basischen Bleimilch und dann der Wirkung der Essigdämpfe, des Wasserdampfes und der Luft. Die hierbei benutzten sauren Dämpfe können Holzessig-, Salpetersäure- oder Salzsäuredämpfe sein, wobei sich deren Menge und Concentration nach der Art des verwendeten Bleies richtet. Die Umsetzung des Bleies nimmt nach vorliegendem Verfahren gewöhnlich 9 bis 13 Wochen in Anspruch.

Zur Herstellung von Plumbaten wird nach J. Marx (D. R. P. Nr. 79 454) geschmolzenes Blei mit glühendem Kalkpulver gemengt. Dadurch soll erreicht werden, dass mit geringerem Stoff- wie Geldaufwande die gleiche Menge Plumbat erhalten wird wie von einem gegebenen Gewicht Glätte u. dgl., sowie dass infolge des höheren specifischen Gewichts eine kleinere Anlage ausreicht bez. dass eine gegebene Anlage ein grösseres Ausbringen gestattet. Ferner tritt an die Stelle der schlechten Wärmeleiter (Oxyd, Carbonat u. s. w.) ein vorzüglicher (Metall).

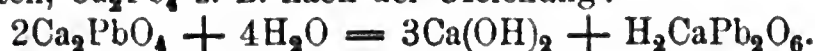
Zur Herstellung von Bleioxyd mischt G. Kassner (D. R. P. Nr. 82 985) Bleipulver mit den Orthoplumbaten der Erdalkalien und glüht das Gemisch mit oder ohne Zutritt der Luft. Oder man wendet geschmolzenes Blei an, gibt Erdalkaliorthoplumbat in äquivalenter Menge oder im Ueberschuss hinzu und sorgt durch fleissiges Umrühren und Bewegung der Masse für eine innige Berührung der Stoffe, während man zur Rothglut erhitzt. Der Sauerstoff der Erdalkaliorthoplumbate wird schnell an das metallische Blei abgetreten und dieses in Bleioxyd übergeführt:



$$Ca_2PbO_4 + Pb = 2PbO + 2CaO.$$

Aus dieser Mischung von Bleioxyd mit Erdalkali kann man nun entweder das Bleioxyd durch Abschlämmen der Erdalkalis gewinnen, oder aber man kann die erhaltene Mischung oder einen Theil derselben zur Wiedergewinnung von Erdalkaliorthoplumbat benutzen, indem man eine entsprechende Menge frisches Erdalkali hinzufügt und jetzt bei Luftzutritt glüht.

Erdalkalisalze der Polybleisäuren. Nach G. Kassner (D. R. P. Nr. 82 583) werden die Orthoplumbate der Erdalkalien mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und in Druckapparaten einer höheren Temperatur, zweckmässig verbunden mit Umrühren, und zwar immer in Gegenwart von Wasser ausgesetzt. Bei Ca_2PbO_4 sind in der Regel etwa 150° mindestens, bei Ba_2PbO_4 etwa 190° und darüber erforderlich. Durch diese Behandlung werden die Orthoplumbate condensirt und gespalten, Ca_2Pb_4 z. B. nach der Gleichung:



$$2Ca_2PbO_4 + 4H_2O = 3Ca(OH)_2 + H_2CaPb_2O_6.$$

Es entsteht also das saure Calciumsalz der Dibleisäure $H_4Pb_2O_6$, ein in Wasser unlöslicher, sehr voluminöser gelblicher Körper, welcher, vorsichtig erhitzt, unter Abspaltung von Wasser zu $CaPb_2O_5$ wird, um erst bei höherer Temperatur unter Sauerstoffabgabe zu zerfallen. Um die Salze der Dibleisäure rein zu erhalten, wird das überschüssige Erdalkalihydrat aus dem Reactionsproduct durch Auswaschen mit kohlensäurefreiem Wasser oder durch Behandlung mit verdünnten Säuren in berechneter Menge, wie z. B. mit Essigsäure, Salpetersäure, Salzsäure u. s. w., oder durch Erhitzen mit den wässerigen Lösungen der Ammonsalze, wie z. B. NH_4Cl, NH_4NO_3. $NH_4C_2H_3O_2$ u. dgl. entfernt, wobei in letzterem Falle flüchtiges NH_3 (durch Auffangen wieder zu gewinnen und mit gewaschenen Ofengasen unter Zusatz von löslichen Erdalkalisalzen, in das ursprüngliche Ammonsalz, unter Gewinnung von Erdalkalicarbonat als Nebenproduct, zurückzuverwandeln) entsteht und lösliches, also auswaschbares Erdalkalisalz, welches durch Wasser angezogen wird. Will man die Salze der Tribleisäure oder anderer Polysäuren darstellen, so entzieht man den Salzen der Dibleisäure allmählich Erdalkali, indem man sie am besten mit abgemessenen Mengen von Säuren behandelt, von denen sich Essigsäure und Salpetersäure am besten eignen. Das Endproduct der Einwirkung von Säuren, namentlich in der Hitze, ist ein schwarzer Körper, jedenfalls ein Polymeres der Formel PbO_2, mit oft geringem Gehalt an Wasser. Diese Verbindungen werden empfohlen zu Glasuren, in der Zeugdruckerei zu Reservagen bez. Enlevagen, so auch beim Anilinschwarzdruck, ferner zur Herstellung von Zündmitteln, zur Bereitung von Firniss, zu Oxydationszwecken u. s. w. (Vgl. Arch. Pharm. 233, 501.)

Metaplumbate. Die Erdalkalien besprach B. Grützner und M. Höhnel (Arch. Pharm. 233, 512). Nur Calciummetaplumbat konnte in der bekannten Weise erhalten werden.

Sonstige Verbindungen.

Weisse Deckfarbe. Nach R. Alberti (D. R. P. Nr. 80751) wird gemahlener Zinkvitriol mit der äquivalenten Menge Kreide oder Witherit innigst gemischt und in geeigneten Oefen mehrere Stunden einer mässigen Glühhitze ausgesetzt. Die gesammte Masse schmilzt zunächst in dem Krystallwasser und findet dadurch eine sehr feine Vertheilung und Mischung der Körper statt. Bei stärkerer Erwärmung bläht sich die Masse unter Verflüchtigung des Krystallwassers auf und zersetzt sich bei fortgesetztem mässigen Glühen unter gleichzeitigem Fortgange der Kohlensäure allmählich zu Zinkoxyd und schwefelsaurem Kalk bez. schwefelsaurem Baryt. Die Zersetzung der beiden Stoffe tritt im Gemisch unter Wechselwirkung bei sehr viel geringerer Glühhitze ein als bei jedem einzelnen der Körper für sich, d. h. sowohl Zinkvitriol wie kohlensaurer Kalk und kohlensaurer Baryt erfordern zur Zersetzung in Zinkoxyd und Schwefelsäure bez. in Kohlensäure und Kalk oder Baryt eine sehr be-

deutend höhere Temperatur, als zur Umsetzung des angeführten Gemisches dieser Stoffe nothwendig ist. Für die Zersetzung desselben zum weitaus grössten Theile genügt längeres Glühen über einem einfachen guten Bunsenbrenner, während bei derselben Temperatur die Zersetzung von Zinkvitriol und kohlensaurem Kalk nur zum kleineren Theil, die Zersetzung von kohlensaurem Baryt überhaupt nicht erfolgt. Die gleichen Resultate werden in einem gewöhnlichen Glühofen erzielt, während die Zersetzung des kohlensauren Baryts für sich nur in ganz besonders construirten Glühöfen bei der vier- bis sechsfach hohen Glühtemperatur gelingt. Das Glühen des Gemisches im Ofen wird nur so lange fortgesetzt, bis noch eine geringe Menge von unzersetztem Zinkvitriol bez. kohlensaurem Kalk oder kohlensaurem Baryt vorhanden ist, da dadurch die Trockenfähigkeit der Farbe erhöht wird. Die durch Glühen erhaltene Masse wird nach dem Erkalten gemahlen und ist bei der Weichheit derselben leicht eine sehr grosse Feinheit zu erzielen. Die so erhaltenen Farben — „Zinkanhydrid“ und „Zinkbaryt“ — sollen gute Deckkraft besitzen.

Eisenroth erhält M. N. D'Andria (D. R. P. Nr. 78 639) durch Glühen eines Gemisches von Eisenvitriol und Magnesiumsulfat und Auslaugen mit Wasser.

Um Eisenchlorid in feste Form überzuführen, mischt Ch. A. Burghardt (D. R. P. Nr. 80 657) Bauxit mit fein gemahlenem Eisenoxyd und mit Salz und fügt genügend Schwefelsäure hinzu, um durch doppelte Zersetzung eine Mischung zu erhalten, die Eisenchlorid, schwefelsaures Eisen, schwefelsaures Aluminium und schwefelsaures Natron enthält. Die Stoffe werden fein gerieben und mit etwas Wasser vermischt, die Säure wird hinzugesetzt und die Mischung gut gerührt und erhitzt. Die Masse wird hierauf in einem passenden Gefäss gekocht, bis das Eisenoxyd und die Thonerde aufgelöst sind, und endlich noch heiss in Formen gegossen.

Zur Darstellung von Halogenmetallen wird nach H. Thofehrn (D. R. P. Nr. 83 267) das geschmolzene Metall in feiner Vertheilung mit einem unter Druck stehenden, geeignet erhitzten Halogengas in innige Berührung gebracht. Beim Zusammentreffen des Metalles in Gestalt eines dünnen Bandes mit dem Halogengas wird eine feine Vertheilung des Metalles hervorgerufen, das letztere halogenisirt und dann aus dem Wirkungsbereiche des Gases befördert. Nach diesem Verfahren kann man beispielsweise Eisenchlorid durch Einwirkung eines Chlorgasstrahles auf geschmolzenes Eisen darstellen, während man in gleicher Weise andere Halogenmetalle, z. B. Bromide, Jodide, durch entsprechende Wahl des Metalles gewinnt. (Z. angew. 1895, *672.)

Ferrate stellte C. A. O. Rosell (J. Amer. 17, 760) auf trockenem Wege dar. Eisenoxyd wurde mit Natriumhydrat geschmolzen und mit Eis behandelt; es wurde eisensaures Natron erhalten, welches aber nur in alkalischer Lösung haltbar ist. Auf Zusatz von Natriumferrat zu Baryumchromat fällt Baryumferrat als eins der unlöslichsten Salze aus.

Eisensaure Salze untersuchte L. Moeser (Arch. Pharm. 233, 521).

Künstlicher Zinnober. Nach W. Spring (Z. anorg. 1894, 371) hat schwarzes Schwefelquecksilber das spec. Gewicht 7,62, rothes sublimirtes Schwefelquecksilber 8,15. Schwarzes Schwefelquecksilber lässt sich durch den Druck von einigen hundert Atm. in Zinnober überführen. Sublimirt man Schwefelquecksilber, so condensiren sich die Dämpfe in grosser Menge in Form von Zinnober. Sind indessen die Dämpfe mit einer genügenden Menge eines indifferenten Gases (Kohlensäure, Stickstoff) gemischt, so condensiren sich dieselben nur in Form eines sehr feinen schwarzen Pulvers von auch bei starker Vergrösserung amorphem Aussehen. Mit diesem Pulver gemischt finden sich kleine mikroskopische Krystalle, welche man auf dem Objectträger auslesen kann. Sie sind völlig schwarz und undurchsichtig. Bringt man dieses schwarze Pulver mit gelbem Schwefelammonium zusammen, so geht es auch in die rothe Form über, aber langsamer als das als Niederschlag erhaltene schwarze Sulfid. Das rothe Sulfid, bis auf 320^{0} erhitzt, wird schwarz und erhält seine rothe Farbe vollständig wieder sowohl bei plötzlicher, wie bei langsamer Abkühlung. Ueber 320^{0}, nämlich bis 410^{0}, oder sogar bis zum Sublimationspunkt erhitzt, wird das rothe Sulfid schwarz und bleibt schwarz, einerlei in welcher Weise es auch abgekühlt wird. Weder Druck noch Reiben bringen die rothe Farbe wieder zum Vorschein. Die Temperatur von etwa 410^{0} ist ein kritischer Punkt, über welchem die rothe Modification des Schwefelquecksilbers nicht existenzfähig ist. Dieselbe ist dann nur direct durch Sublimation der nicht verdünnten Dämpfe, oder auch des schwarzen Sulfides, welches bei der Sublimation im verdünnten Dampfe entsteht, wieder zu erhalten.

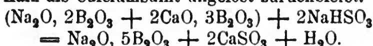
Antimonzinnober ist nach H. Baubigny (C. r. 119, 687) kein Oxysulfid, sondern reines Sb_2S_3.

Aufschliessen von Silicaten. Nach H. & W. Pataky (D. R. P. Nr. 83 905) lassen sich unlösliche Silicate durch Erhitzen mit Ammoniumverbindungen in geschlossenen Behältern mit oder ohne Druck leicht und ziemlich vollständig unter Bildung der Chloride aufschliessen. So konnten bei der Aufschliessung von Strontiumsilicaten durch Salmiak mit Leichtigkeit über 50 Proc. an nutzbarem Strontian gewonnen werden; Nickelsilicaterze, Kobaltmanganerze, galmeihaltige Gesteine liessen sich mit Salmiak oder schwefelsaurem Ammon nahezu quantitativ aufschliessen. Das nöthigenfalls getrocknete und zerkleinerte Silicat wird mit der doppelten Menge Salmiak oder mit der gleichen Menge schwefelsaurem Ammon im Druckgefäss zweckmässig unter Umrühren unter Druck erhitzt. Nach genügender Einwirkung wird das überschüssige Reagens mit den sonstigen beim Process erzeugten flüchtigen Verbindungen absublimirt und, von den nicht flüchtigen Verbindungen getrennt, aufgesammelt. Der erhaltene Rückstand wird mit kochendem Wasser ausgelaugt und filtrirt nnd die Lösung der Chloride in geeigneter Weise weiter verarbeitet. Die im Sublimationsproduct enthaltenen Ammoniumverbindungen werden

wieder in Chlorammon bez. Ammoniumsulfat übergeführt. Das freigewordene Ammoniakgas kann endlich an die bei der Raffinirung des löslichen Theiles der aufgeschlossenen Materialien entstehende oder leicht zu bildende Salzsäure bez. Schwefelsäure gebunden und in den Process zurückgeführt werden.

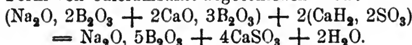
Zur Herstellung von Borax bringt man nach E. *Dresel* und J. *Lennhoff* (D. R. P. Nr. 83 084) in eine Lösung von Natriumchlorid oder Natriumsulfat 2 Aeq. Borsäure und leitet trockenes Ammoniakgas in die Lösung ein. Es erfolgt Erwärmung und Lösung der Borsäure, welche mit dem Ammoniak zu Ammoniumbiborat sich verbindet, welches letztere das Natriumsalz in Borax und Ammoniumchlorid bez. Sulfat umsetzt. Bei Abkühlung krystallisirt zuerst der Borax aus, welcher auf geeignete Weise von der Lösung des Ammoniaksalzes getrennt wird. Durch stärkere Concentration der Lösung hat man es in der Hand, theilweise Ausscheidung von Borax bereits vor der Abkühlung zu erhalten. Da der gebildete Borax zersetzend auf dies gebildete Ammonsalz einwirken kann, wenn auch wegen seiner geringen Alkalinität diese Einwirkung nur langsam sich vollzieht, so ist es zur Sicherung völliger Abscheidung rathsam, mit Ammoniaküberschuss zu arbeiten.

Zur Herstellung von Borsäure und Borax empfiehlt die *Chemische Fabrik Bettenhausen Marquardt & Schulz* (D. R. P. Nr. 81 886) eine Abänderung des Pat. 72 012 (J. 1893, 473). Kocht man Boronatroncalcit mit einer wässerigen Lösung von Natriumbisulfat, so geht alle Borsäure in Form von Natriumborat in Lösung, während der Kalk als Calciumsulfit ungelöst zurückbleibt.



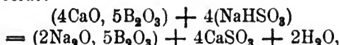
$$(Na_2O, 2B_2O_3 + 2CaO, 3B_2O_3) + 2NaHSO_3$$
$$= Na_2O, 5B_2O_3 + 2CaSO_3 + H_2O.$$

Der Vorgang beim Behandeln der Boronatroncalcite mit Calciumbisulfit ist derselbe, mit dem einzigen Unterschied, dass hierbei nicht nur der aus dem Mineral stammende Kalk, sondern auch der des Calciumbisulfits in Form von Calciumsulfit abgeschieden wird:



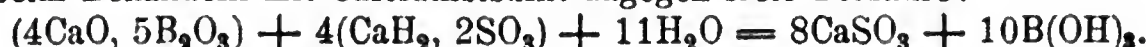
$$(Na_2O, 2B_2O_3 + 2CaO, 3B_2O_3) + 2(CaH_2, 2SO_3)$$
$$= Na_2O, 5B_2O_3 + 4CaSO_3 + 2H_2O.$$

Pandermit, Calciumborat liefert beim Behandeln mit Natriumbisulfit saures Natriumborat:



$$(4CaO, 5B_2O_3) + 4(NaHSO_3)$$
$$= (2Na_2O, 5B_2O_3) + 4CaSO_3 + 2H_2O,$$

beim Behandeln mit Calciumbisulfit dagegen freie Borsäure:



$$(4CaO, 5B_2O_3) + 4(CaH_2, 2SO_3) + 11H_2O = 8CaSO_3 + 10B(OH)_3.$$

In eine erwärmte Lösung, bestehend aus 50 hl Wasser und 357 k Natriumbisulfit, werden unter beständigem Umrühren nach und nach 1500 k gemahlener Boronatroncalcit (40 Proc. B_2O_3) eingetragen. Nach beendeter Reaction befindet sich sämmtliche Borsäure als saures Natriumborat in Lösung. — 50 hl Calciumbisulfitlauge von 12° B., enthaltend 681,5 k $CaH_2(SO_3)_2$, werden nach und nach mit 1476 k Boronatroncalcit (40 Proc. B_2O_3) unter Umrühren und Erwärmen versetzt. Nach 3- bis

4stündiger Einwirkung ist das Mineral vollständig aufgeschlossen. Sämmtliche Borsäure befindet sich als saures Natriumborat in der Lauge, welche von dem aus Calciumsulfit bestehenden Niederschlag abgezogen und auf Borax bez. Borsäure verarbeitet werden kann. — Eine Lösung, bestehend aus 5 cbm Wasser und 684 k Natriumbisulfit, wird mit 1200 k fein gepulvertem Pandermit (48 Proc. B_2O_3) unter Umrühren 4 bis 5 Stunden lang gekocht. Die sich ergebende Lauge enthält sämmtliche Borsäure des Minerals als saures Natriumborat in Lösung, dieselbe kann nach erfolgter Klärung von dem ausgeschiedenen Calciumsulfit abgezogen werden. — 50 hl Calciumbisulfitlauge 12° B., welche 686,5 k $CaH_2(SO_3)_2$ enthält, wird mit 615 k fein gepulvertem Pandermit (48 Proc. B_2O_3) während 6 bis 8 Stunden erwärmt. Aus der von dem ausgeschiedenen Calciumsulfit getrennten Lösung, welche sämmtliche Borsäure als solche enthält, wird diese durch Krystallisation gewonnen. — 5 cbm Lauge, welche 72,4 g Natriumbisulfit und ausserdem 81,6 g Borsäure im Liter enthält, werden unter beständigem Umrühren mit 1510 k fein gepulvertem Boronatroncalcit 2 bis 3 Stunden gekocht, wobei sämmtliches Natron des Bisulfits mit der Borsäure des Minerals in Form von saurem Natriumborat in Lösung geht.

Zur Bestimmung des Urans in Phosphorsäure und Arsensäure enthaltenen Erzen fällt man nach R. Fresenius und E. Hintz (Z. angew. 1895, 502) in schwach salzsaurer Lösung mit Ferrocyankalium und sättigt die Flüssigkeit mit Chlornatrium. Der sich bald absetzende Niederschlag enthält Uran-, Kupfer- und Eisenferrocyanid.

Zur Herstellung von Zinntetrachlorid leitet R. Lorenz (Z. anorg. 10, 44) Chlor über Zinngranalien.

Ferrocyankupfer bespricht G. Rauter (Z. angew. 1895, 315).

Herstellung von Kupfervitriol mittels Schwefligsäure versuchte G. Friese (Chem. Ind. 1895, 136). Er fand, dass im Hinblick auf die grosse Anzahl und Mannigfaltigkeit der bei denselben Bedingungen gleichzeitig neben- und durcheinander verlaufenden Reactionen eine leichte und technisch brauchbare Methode zur Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure bez. Darstellung von Kupfervitriol bei Gegenwart von Kupfervitriollösung nicht wahrscheinlich ist.

Trennung von Kupfer- und Zinkverbindungen. Die von H. N. Warren (Chem. N. 71, 92) angegebene Methode beruht auf der Eigenschaft des Magnesiums, nicht nur Kupfer und die Metalle dieser Gruppe, sondern auch unter Umständen Metalle wie Zink und Eisen aus ihren Verbindungen zu vertreiben. Hat man beispielsweise eine Messingprobe zu analysiren, so übergiesst man das Messing, welches man am besten in Form von Spänen verwendet, mit concentrirter Schwefelsäure, erwärmt auf dem Sandbade bis zur Lösung und verdünnt mit Wasser. Dann gibt man Magnesiumband hinzu und erwärmt bei 40°, bis alles Kupfer niedergeschlagen ist.

Analyse von Weissblech. G. Lunge (Z. angew. 1895, *430) behandelt die zerschnittene Probe in einer Kugelröhre mit trockenem

Chlorgas bei so niedriger Temperatur, dass das Eisen grösstentheils unverändert bleibt und die geringe Menge des entstehenden Eisenchlorids nicht verflüchtigt wird, während das $SnCl_4$ mit dem überschüssigen Chlorgas fortgeht, in Wasser aufgefangen und nach bekannten Methoden das Zinn ausgefällt wird.

Norwegische thorium- und yttriumhaltige Mineralien beschreibt L. Schmelck (Z. angew. 1895, 542).

Glühkörperoxyde bespricht G. P. Drossbach (J. Gasbel. 1895, 581). Das wichtigste Mineral ist der Monazit, für welchen folgendes Untersuchungsverfahren vorgeschlagen wird. Das Gemenge der seltenen Erden wird mit Lampenruss innig gemengt und im Chlorstrom erhitzt. Es verflüchtigt sich wesentlich Thoriumtetrachlorid und die Metalle der Cergruppe bleiben als schwer flüchtige Chloride zurück. Das so gewonnene Thoriumchlorid (man verwende 20 bis 50 g Monazit) wird in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung neutralisirt und das Thoriumoxyd nach Lecoq durch Kochen mit Kupferoxydulhydrat gefällt. Durch nochmaliges Lösen in verdünnter Salzsäure, Fällen des Kupfers (Spuren) mit Schwefelwasserstoff, Fällen der Thorerde mit Oxalsäure, Filtriren, Waschen und Glühen erhält man reines, schneeweisses Thoriumoxyd. Sollen die übrigen Oxyde des Monazits bestimmt werden, so fällt man die vom Thorerde-Niederschlage abfiltrirte Lösung mit Oxalsäure und vereinigt den Niederschlag mit der Hauptmenge der Ceritoxyde bez. Oxalate die durch Glühen in Oxyde übergeführt werden. — Fernere Versuche zeigten, dass es gelingt, unter Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses höchst concentrirten kohlensauren Kalis, bei Gegenwart von Ammoniumsalzen, diese Oxyde in Lösung zu behalten. Durch Ansäuern und Zusatz von Oxalsäure werden nun die Oxalate gefällt. Nach dem sorgfältigen Auswaschen werden diese Oxalate in eine kochende, heiss gesättigte Lösung von essigsaurem Ammoniak (die noch ungelöstes Salz enthält) eingetragen, heiss filtrirt, heiss mit concentrirtem Ammoniumacetat ausgewaschen, und dieses Filtrat sehr stark verdünnt und mit Salzsäure und Oxalsäure gefällt. Aus dem Filtrat scheidet sich hierbei eine grosse Menge von Oxalaten der ein Absorptionsspectrum gebenden Elemente aus, während der Filterrückstand die kein Absorptionsspectrum gebenden Oxalate neben Didym enthält. Der Filterrückstand enthält neben Cer und wenig Didym eine Reihe Oxyde der Yttriumgruppe ohne Absorptionsspectrum, der Niederschlag alle ein Absorptionsspectrum gebenden Elemente neben nur Spuren oder kein Didym. — Für die Herstellung der Strümpfe ist die Fadenstärke ebensowohl als die Maschenweite bez. ihr Verhältniss zur Strumpfgrösse wichtig. Die Fadenstärke beträgt im günstigsten Falle 0,2 mm. Zur Verwendung soll nur durchaus reine, möglichst aschenfreie Baumwolle kommen. Die zum Preise von 7 bis 8 Pf. in den Handel kommenden Strümpfe eignen sich durchaus nicht zur Herstellung von brauchbaren Glühkörpern; ihr Aschengehalt ist viel zu gross. Mit Salz- und Flusssäure gereinigte Strümpfe lassen sich zu diesem Preise nicht herstellen. Für einen wirklich dauerhaften

Glühkörper, an den die höchsten Ansprüche gestellt werden, ist eine vorhergehende, gründliche Reinigung des Strumpfes unerlässlich. Insofern reines Thornitrat im Handel vorkommt, ist es angezeigt, dasselbe mit $^1/_4$ bis $^1/_5$ Terbium-Yttriumnitrat zu mengen und die Nitrate als 30proc. Lösung anzuwenden. Für grünliches Licht genügt ein Zusatz von 5 Proc. Erbiumnitrat, für gelbliches empfiehlt sich Lanthannitrat. Uebrigens spielt die Art des Brenners eine bedeutende Rolle. Die Original-Auerbrenner sind so ziemlich das Ungünstigste auf diesem Gebiete. Nur der Glühkörper ist allen anderen überlegen. Der Auerbrenner gibt eine nur theilweise entleuchtete Flamme, bei gutem Gase, wenn der Lampencylinder entfernt ist. Manche Intensivbrenner heben die Leistungsfähigkeit der Auer'schen Glühkörper bedeutend. Es ist nur eine technische Frage, die Intensität der Wärmeentwickelung soweit zu steigern, dass auch die billigeren Oxyde der Gruppe an Zirkonerde gebunden zur Glühlichtbeleuchtung verwendbar werden.

Bestimmung von Schmelzpunkten bei Glühhitze von V. Meyer, W. Riddle und Th. Lamb (Ber. deutsch. 1894, *3129); die Temperatur wurde mit einem aus Platin hergestellten Luftthermometer bestimmt. Es wurde eine kleine Probe in einer ziemlich engen Platinröhre (von etwa 5 mm lichter Weite), deren Wandstärke der des Luftthermometers annähernd gleich war, unmittelbar neben das Luftthermometer gebracht, indem sie an demselben mit starkem Platindraht befestigt wurde, Thermometer und Substanzprobe wurden dann in ein geschmolzenes Salz, das als Erhitzungsbad diente, eingetaucht und der Augenblick der Verflüssigung der Substanzprobe beobachtet. Die Bestimmungen ergaben folgende Schmelzpunkte:

Chlornatrium	815,4°
Bromnatrium	757,7°
Jodnatrium	661,4°
Chlorkalium	800,0°
Bromkalium	722,0°
Jodkalium	684,7°
Kohlensaures Natrium	849,2°
Kohlensaures Kalium	878,6°
Schwefelsaures Natrium	863,2°
Schwefelsaures Kalium	1078,0°
Jodrubidium	641,5°
Jodcäsium	621,0°
Chlorcalcium	806,4°
Chlorstrontium	832,0°
Chlorbaryum	921,8°

Flusssäure in Hartgummiflaschen wird nach Heräus (Z. angew. 1895, 434) oft unrein. (Man soll daher nur garantirt reines Gummi verwenden.)

Die chemische Industrie Frankfurts bespricht E. Franck (Z. angew. 1895, 439).

Kohlensäure, Sauerstoff, Wasserstoff.

Kohlensäuregewinnung. Zum Erhitzen pulverförmiger Carbonate empfiehlt G. A. Schütz (D. R. P. Nr. 79311) einen Apparat, bei welchem in die rotirende Retorte zum Zweck des Durchrührens der Masse ein Bündel Stäbe angebracht wird, welche durch zwei Scheiben parallel zu einander und in wesentlich unverrückbarer Lage zur Retorte gehalten werden.

Apparat zur Gewinnung von Kohlensäure durch Glühen der Carbonate von A. Knoop (D. R. P. Nr. 79407) ist gekennzeichnet durch einen in beständiger Schüttelbewegung befindlichen Glühkasten mit geneigtem, zweckmässig geripptem oder gewelltem Boden, wobei die Beschickungsöffnung durch eine elastische, die Bewegung des Glühkastens gestattende Dichtung mit dem Beschickungsschacht verbunden ist.

Zur Gewinnung von Kohlensäure empfehlen A. van Berkel und R. Fliess (D. R. P. Nr. 81678) eine drehbare Retorte für die Erhitzung natürlicher Carbonate.

Flüssige Kohlensäure. Giesecke (Z. Ingen. 1894, 1275) berichtet über die Explosion einer Kohlensäurevorlage nach rd. vierjährigem Gebrauche; die schmiedeisernen Wandungen waren dabei an einigen Stellen von 8 mm auf 3 mm Stärke herabgefressen; dies sei um so beachtenswerther, als doch Eisen im Allgemeinen nur wenig durch Kohlensäure angegriffen werde.

Krystallisirtes Kohlendioxyd zeigt nach A. Liversidge (Chem. N. 71, 152) unter dem Mikroskop drahtähnliche Krystalle mit offenbar rechtwinkligen Abzweigungen.

Verwerthung der bei der Darstellung von Kohlensäure aus Magnesit als Nebenproduct erhaltenen Magnesia. H. Endemann (J. Chemical 14, 127) will den bei der Kohlensäuredarstellung hinterbleibenden, aus Magnesia bestehenden Rückstand zur Fabrikation von künstlichen Steinen und von Magnesia alba verwenden. (Vgl. Z. angew. 1895, 236.)

Zur Bestimmung von Kohlensäure leitet sie F. A. Gooch und J. K. Phelps (Z. anorg. 9, 356) in gesättigtes Barytwasser, erhitzt zum Sieden, filtrirt durch ein 5 cc Xylol zur Abhaltung der Luft enthaltendes Filter, löst das Baryumcarbonat in Salzsäure und bestimmt es als Sulfat.

Retorte zur Gewinnung von Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäure u. dgl. nach F. Wegg (D. R. P. Nr. 82347); vgl. Z. angew. 1895, *546).

Ozon erträgt nach O. Brunck (Z. anorg. 10, 222) Erwärmung auf 300°. Sauerstoff aus chlorsaurem Kalium und Braunstein enthält Ozon. Das Verhalten von Ozon zu Metallen und Oxyden wurde untersucht.

Sauerstoffgewinnung mittels verflüssigter Luft nach Linde's Verfahren beschreibt M. Schröter (Z. Ingen. 1895, 1158). In Fig. 126 u. 127 bezeichnet P_2 die Druckleitung, P_1 die Saugleitung eines Compressors, welcher atmosphärische Luft in einem vollständig geschlossenen Rohrsystem in Umlauf erhält; das bei R, Fig. 127, angedeutete Drosselventil vermittelt den Uebergang von der höheren

Fig. 126.

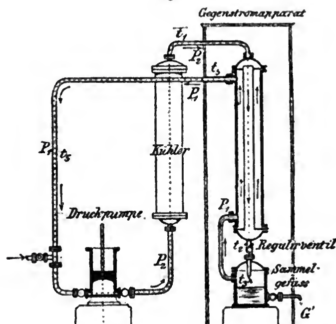
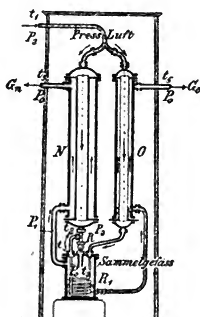


Fig. 127.



Spannung, z. B. 75 Atm., zur niederen, z. B. 25 Atm. Zur Entziehung der Compressionswärme dient der Kühler, mit dessen Hilfe es möglich ist, die Temperatur der Luft z. B. auf 10° herunterzubringen. Gesetzt nun, man liesse die bei R ankommende Luft einfach ausströmen, so würde sich eine Abkühlung ergeben, die nach der Formel von Joule und Thomson sich berechnet zu

$$\delta = \frac{50}{4} \cdot \left(\frac{289}{283}\right)^2 = 12{,}76^0$$

und es ist klar, dass damit nur sehr wenig gewonnen wäre. Nun schaltet Linde in das geschlossene Rohrsystem einen Gegenstromapparat ein, durch welchen einerseits die expandirte und abgekühlte, andererseits die comprimirte Luft nach ihrem Austritt aus dem Kühler hindurchströmt. Angenommen, der Apparat wäre vollkommen, so könnte die durch das Ausströmen auf t_3 abgekühlte Luft der vor dem Ventil R ankommenden ihre eigene Temperatur mittheilen, d. h. sie um 12,76° abkühlen, während umgekehrt am anderen Ende des Gegenstromapparates die daraus abströmende Luft mit der ankommenden die gleiche Temperatur $t_5 = t_1$ (z. B. + 10°) haben müsste. Stellt man sich den Vorgang als sich in Absätzen vollziehend vor, so würde beim zweiten Durchgang durch das Ventil R die davor mit einer Temperatur t_1 — 12,76 ankommende Luft sich wieder um 12,76° abkühlen, und mit Hilfe des Gegenstromapparates gelänge es dann, die vor dem Ventil R ankommende

nächste Ladung auf die Temperatur $t_1 - 2 \cdot 12{,}76^0$ herunterzubringen, während die dem Compressor zuströmende Luft nach wie vor die Temperatur t_1 wieder annehmen würde. In Wirklichkeit vollzieht sich dieser Process gleichmässig, und es muss die Temperatur im Sammelgefäss unterhalb des Drosselventils offenbar immer tiefer und tiefer sinken, weil ja die Abkühlung jedesmal wieder stärker wird, je weiter die Temperatur vor dem Ausströmen schon gesunken ist. In der That vollzieht sich der Process der zunehmenden Abkühlung genau so, wie nach dem Gesagten zu erwarten steht. — Der Abkühlung ist eine Grenze gesetzt in der Erreichung derjenigen Temperatur, welche zu dem Druck P_0 im Sammelgefäss als Sättigungstemperatur der flüssigen Luft gehört, das Endergebniss muss die Verflüssigung eines Theiles der Luft bei nunmehr constant bleibender Temperatur sein, wie es der Versuch thatsächlich ergeben hat. Sobald einmal damit der Beharrungszustand eingetreten ist, muss natürlich durch einen zweiten Compressor, den wir den Speisecompressor nennen wollen, während der erste als Circulationscompressor bezeichnet werden mag, eine der flüssig gewordenen entsprechende Menge atmosphärischer Luft nachgeliefert werden, um die Spannungen constant halten zu können. Bedingung für den Eintritt der Verflüssigung ist, dass die Temperatur unter die kritische Temperatur der atmosphärischen Luft, welche zu -140^0 bestimmt worden ist, heruntergeht; man hat es mit der Wahl der unteren Druckgrenze ganz in der Hand, eine beliebige Verflüssigungstemperatur zu erzielen. Im vorliegenden Fall musste man, um die Luft herauszunehmen, erst in der ganzen Saugleitung durch Abblasen atmosphärischen Druck herstellen, wobei natürlich die Temperatur noch weiter heruntersank und den Siedepunkt der Luft mit -192^0 erreichte. Die Farbe der gleich beim erstmaligen Probiren in der Menge von etwa 8 *l* erhaltenen Flüssigkeit war schwach bläulich, und nach dem vollständigen Gelingen des ersten Versuches ist somit der für Technik und Wissenschaft gleich bedeutungsvolle Erfolg gesichert, permanente Gase in beliebiger Menge mit dem denkbar einfachsten Apparat zu verflüssigen und mit Hilfe ihrer Wiederverdampfung beliebig tiefe Temperaturen zu erzielen. — Aus der Formel von Joule-Thomson im Zusammenhang mit den für adiabatische Compression von Gasen gültigen Beziehungen geht hervor, dass man, um vortheilhaft zu arbeiten, danach trachten muss, einen möglichst grossen Druckunterschied bei einem möglichst kleinen Druckverhältniss für den Circulationscompressor anzuwenden. Es ist also zweckmässig, mit möglichst hohen absoluten Pressungen zu arbeiten und einen Druckunterschied von z. B. 100 Atm. durch die Pressungen 150 bis 50 herzustellen, wobei das Verhältniss erst 1 : 3 wird. Derartige Compression hat durchaus nichts Bedenkliches, da man in der Marine für Torpedozwecke und in der Luftschifffahrtstechnik zum Zweck der Compression von Wasserstoff an solche Pressungen längst gewöhnt ist. Die Analyse der aus der gewonnenen Flüssigkeit aufgefangenen Dämpfe ergab rund 70 Proc. Sauerstoff; man hatte demnach thatsächlich nicht Luft vor sich, sondern ein sehr sauerstoffreiches

Gemisch. Der Erklärungsgrund liegt darin, dass bei der gelegentlich der Reduction des Druckes eingetretenen Verdampfung der Stickstoff, dessen Dampftemperatur bei gleichem Druck etwas höher liegt als beim Sauerstoff, zum grössten Theil früher verdampfte und so ein Gemisch zurückblieb, welches zwar nicht reinen Sauerstoff darstellte, aber doch schon sehr sauerstoffreich war. — In dieser Thatsache ist überhaupt der eigentliche Zweck des Linde'schen Verfahrens klargelegt; er ist nichts anderes als die Trennung des Sauerstoffes der Luft vom Stickstoff auf rein mechanischem Wege, indem man die Eigenschaft des Stickstoffes, aus verflüssigter Luft eher zu verdampfen als der Sauerstoff, benutzt. Die Verflüssigung ist also nur Mittel zum Zweck, nicht Selbstzweck, trotzdem wird es eine Menge von Fällen geben, in denen namentlich für wissenschaftliche Untersuchungen bei niederen Temperaturen die Beschaffung grosser Mengen flüssiger Luft, wenn auch mit Hilfe grösserer maschineller Anlagen, von grossem Werthe sein wird. — In der beschriebenen Einrichtung wird die erzeugte Kälte, d. h. die Wärme, welche die Luft im flüssigen Zustand bei ihrer Wiederverdampfung und Erwärmung auf die Anfangstemperatur aus ihrer Umgebung benöthigt, naturgemäss und nur unvollkommen ausgenutzt; die in Fig. 127 wiedergegebene Einrichtung ist dagegen dadurch ausgezeichnet, dass die erzeugte Kälte gleich wieder im Apparat selbst nutzbar gemacht wird und der Process damit endigt, dass die Bestandtheile der Luft mit anfänglichem Druck und Temperatur, aber getrennt, den Apparat verlassen, in welchen sie gemischt eingeführt wurden. Zu dem Ende ist der Gegenstromapparat doppelt angeordnet; die beiden Hälften vereinigen sich wieder vor dem Drosselventil, und es wird nun der Process so geführt, dass beim Austritt aus dem letzteren ein Theil G_1 der vom Compressor zugeführten Luftmenge G im flüssigen Zustand in das Sammelgefäss gelangt, während $G - G_1$ (vorwiegend Stickstoff) unmittelbar zum Gegenstromapparat N zurückkehrt; ferner wird dafür gesorgt, dass ein Theil der Flüssigkeit im Sammelgefäss sofort verdampft, indem die dazu nöthige Wärme durch die nach dem Drosselventil strömende Luft zugeführt wird. Den Rest der Flüssigkeit $G - G_1 - G_2$ lässt man sodann in dem zweiten Gegenstromapparat O verdampfen und daraus mit atmosphärischer Spannung und Temperatur entweichen. Die dazu nöthige Wärme liefert der durch O strömende Theil der Gesammtluft G. Dann ist klar, dass aus N vorwiegend reiner Stickstoff, aus O reiner Sauerstoff entweichen wird, und da beide mit ursprünglicher Temperatur und Pressung austreten (bei einem als vollkommen vorausgesetzten Apparat), so ist klar, dass eine nach aussen verfügbare Kälte jetzt nicht mehr vorhanden ist, sondern dass die Production der Maschine innerhalb derselben aufgezehrt worden ist und der Kälteaufwand, der natürlich doch noch immer vorhanden ist, sich auf die Deckung der Verluste beschränkt. Der Reichthum an Sauerstoff in dem aus O entweichenden Theil der Gesammtfördermenge wird sich hierbei nach der dem Sammelgefäss zugeführten Wärmemenge richten, welche man durch Stellung des Drosselhahnes regeln kann, indem dadurch der

Flüssigkeitsstand und in zweiter Linie die Heizfläche veränderlich gemacht wird. — Vermittels des Druckunterschiedes $p_2 - p_1$ hat man es in der Hand, den Process so zu leiten, dass ein gewisser Kälteüberschuss vorhanden ist. Die Versuche in München haben gezeigt, dass das mit Sicherheit zu erreichen ist. In diesem Falle muss die Verflüssigung bereits vor dem Drosselventil in der Druckleitung eintreten, und es ist dazu nur erforderlich, dass schon vor dem Drosselventil die kritische Temperatur erreicht wird. Die Versuche in München, die mit dem der Fig. 126 entsprechenden Apparat, wobei es sich nur um Verflüssigung handelte, angestellt wurden, haben gezeigt, dass bei den einer Anfangstemperatur $t_1 = + 10^0$ und $p_2 - p_1 = 50$ Atm. entsprechenden Verhältnissen ein bedeutender Ueberschuss an Kälte über den zur Deckung der Verluste erforderlichen Betrag vorhanden ist. Man kann hiernach schätzungsweise annehmen, dass für den zweiten Apparat, bei dem es sich um Trennung von Sauerstoff und Stickstoff handelt, 30 Atm. Druckunterschied zur Deckung der Verluste ausreichen, und da man bei der selbstverständlich anzuwendenden mehrstufigen Compression das Aequivalent $A\,L$ theoretisch gleich rd. 300 $c\,G$ bis 400 $c\,G$, und effectiv, mit einem Wirkungsgrad von $^2/_3$, gleich rd. 450 $c\,G$ bis 600 $c\,G$ setzen kann (bei $t_0 = 10^0$), so würde also 1 Pf. rd. 3,3 bis 4,5 cbm Luft und rd. 1 cbm Gemisch mit 70 Proc. Sauerstoff liefern.

Wasserstoff. Die „Vereinigten Chemischen Fabriken in Leopoldshall“ bringen seit 2 Jahren auf elektrolytischem Wege gewonnenen Wasserstoff in Stahlflaschen bis auf 200 Atm. comprimirt in den Handel. Dieser Wasserstoff ist nahezu chemisch rein und vollkommen frei von allen gesundheitsschädlichen Beimengungen. Vermittels eines Druckreducirventils, wie solche bei Bierdruckapparaten für flüssige Kohlensäure verwandt werden, ist man im Stande, den in der Flasche comprimirten Wasserstoff unter jedem beliebigen Druck von 0 bis 3 Atm. ausströmen zu lassen. Das an die Flasche geschraubte Druckreducirventil wird durch einen Gummischlauch mit dem bei dem Bleilöthen angewandten Gabelrohre verbunden.

Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd. Nach Versuchen von W. Spring (Z. anorg. 10, 161) zerfällt das Wasserstoffsuperoxyd, wenn zur Wasserbildung günstige physikalische Bedingungen erfüllt sind. Wasserstoffsuperoxydlösung, welche Salze enthält, wird um so lebhafter zersetzt, je höher die Temperatur ist.

Wasserstoffsuperoxyd lässt sich nach R. Wolffenstein (Ber. deutsch. 1894, 3307) durch Destillation concentriren. — Wasserstoffsuperoxyd bespricht eingehend J. W. Brühl (das. 1895, 2847).

Wasser und Eis.

Meerwasser. Tiefseeforschungen im Marmara-Meer beschreibt K. Natterer (Monat. Chem. 1895, 405).

Leitungswasser der Stadt Breslau (filtrirtes Oderwasser) hatte nach B. Fischer[1]) folgende Zusammensetzung (mg im Liter):

1 *l* enthielt mg	Am 12. April 1893	Am 1. Juli 1893	Am 1. October 1893	Am 2. Januar 1894
Gelöste Stoffe	113	137	225	231
Organische Stoffe	27	12	85	64
Anorganische „	86	125	140	167
Chlor	11	11	37	30
Kieselsäure	8	10	10	12
Schwefelsäure	18	24	27	36
Calciumoxyd	37	58	50	47
Magnesiumoxyd	11	13	12	7
Gesammthärte	4,50°	6,25°	6,50°	6,67°
Bleibende Härte	2,94°	3,26°	3,50°	3,63°
$KMnO_4$-Verbr. für 1 *l*	9	7	11	15

Neben diesen periodischen chemischen Untersuchungen unterliegt das Leitungswasser noch einer regelmässigen bakteriologischen Untersuchung, indem an jedem Arbeitstage aus der in das Amt gelegten Leitung Platten nach dem Koch'schen Culturverfahren gegossen werden. Als Minimum wurden am 18. August 1893 9 Keime, als Maximum am 7. November 1893 450 Keime in 1 cc Wasser beobachtet:

Im		Anzahl der Tage	Mittel	Maximum	Minimum
April	1893	18	129	210	74
Mai	„	26	114	190	39
Juni	„	23	68	352	26
Juli	„	26	32	64	12
August	„	27	32	84	9
September	„	25	51	98	19
October	„	25	51	98	18
November	„	25	157	450	29
December	„	24	127	189	47
Januar	1894	26	107	218	34
Februar	„	24	100	210	43
März	„	25	113	240	26
Jahre 1893/94		294	90	450	9

Bakteriengehalt des Flussbodens. Davids (Arch. Hygiene 24, 213) fand im aus Kies bestehenden Flussboden der Spree in verschiedenen Tiefen in 2 Versuchen folgende Keimzahlen:

1) B. Fischer: Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau für 1894.

Tiefe	1 cc Boden enthält Keime I	II
1 m	384 000	124 000
2	161 000	49 600
3	24 800	23 460
4	12 400	26 660
5	4 650	21 080
6	4 025	63 860
7	4 125	44 640
8	2 275	26 660
9	2 945	22 940
10	1 335	30 380

In einem andern Flussboden (feine schwarze Erde mit Pflanzenfasern) bei 5 m 340 Keime, in Uferboden (Moorboden) bei 4 m 11 160, bei 6 m nur 320 Keime. Jedenfalls kann man aber, wie es von vielen Seiten behauptet wird, und was für die Anlage von Trinkwasserbrunnen von Bedeutung ist, nicht mit Sicherheit darauf rechnen, schon in einer Tiefe von 4 m fast überall einen keimfreien gewachsenen Boden zu finden. Besonders weisen aber diese Beobachtungen darauf hin, dass die Abnahme der Keime nicht allein von der Tiefe der Bodenschichten, sondern auch wesentlich von der Art derselben abhängig ist, und es will scheinen, dass trotz grösserer Tiefe diejenigen Bodenschichten einen höheren Keimgehalt haben, in denen man einen grösseren Gehalt an Nährmaterial vermuthen darf.

Rheinwasser bei Kehl enthielt nach C. Amthor und J. Zink (Soc. Science Agric., Sonderabdr.) zu verschiedenen Zeiten mg im Liter:

	15. März 1893	17. April 1893	20. Mai 1893	26. Juni 1893	25. Juli 1893	30. August 1893	26. September 1893	31. October 1893	30. November 1893	29. December 1893	31. Januar 1894	3. März 1894
Trockenrückstand bei 180°	198	190	189	223	191	182	180	184	202	192	194	194
Suspendirte Stoffe	14	8	7	54	31	13	13	10	18	7	1	8
Kalk (CaO)	76	77	73	77	72	64	64	64	71	72	75	71
Magnesia (MgO)	12	11	12	11	11	12	10	12	11	13	12	11
Schwefelsäure (SO_3)	25	10	16	18	18	20	20	22	20	19	21	23
Chlor	7	4	3	1	1	2	2	3	5	5	4	8
Salpetersäure	Sp.	0	Sp.	0	Sp.	0	0	0	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Salpetrige Säure	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ammoniak	Sp.	Sp.	0	0	0	0	0	Sp.	0	0	0	Sp.
Organisch	559	532	575	874	724	497	1117	1107	916	521	530	983

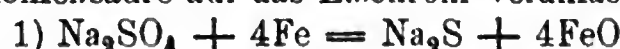
Beurtheilung von Wasserversorgungsanlagen. F. Fischer (Z. angew. 1895, 692) wendet sich gegen die Forderung Flügge's (Z. angew. 1895, 570) solche Untersuchungen nicht Chemikern, sondern Medicinalbeamten zu übertragen. Zu welchen bedauerlichen

Irrthümern Gutachten führen können, welche sich auf Untersuchung eingesandter Proben stützen, hat Verf. bez. Lauterberg (Dingl. 1877, 226, S. 302; Z. angew. 1889, 564), Osterode (Z. angew. 1889, 565), Gronau (das. 1890, 461) und Hannover (das. 1892, 572) gezeigt. Diese Frage ist also längst — ohne Mitwirkung von Medicinalbeamten — entschieden (vgl. Z. angew. 1892, 502). Dass bei Vorarbeiten für städtische Wasserversorgungen die chemischen Untersuchungen unter sorgfältiger Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse sehr wichtig sind, ja, dass nur durch diese festgestellt werden kann, ob die Wasserentnahmestelle von benachbarten Flussläufen u. dgl. beeinflusst werden kann, hat Verf. bereits für Hannover gezeigt (Dingl. 1875, 215 S. 517; Z. angew. 1892, 572). — Bei bez. Vorarbeiten für eine neue Wassergewinnung für Göttingen liess Verf. einen Röhrenbrunnen (I) 5 m von der Leine (im Garten der Stegemühle), einen zweiten (II) etwa in der Mitte zwischen I und dem etwa 200 m von der Leine entfernten Versuchsbrunnen und einen Röhrenbrunnen (III) in der Richtung nach Geismar zu einschlagen. Nun wurde 10 Tage lang Tag und Nacht gepumpt. Alle zwei Tage entnahm Verf. Wasserproben, welche theils von ihm selbst, theils im landwirthschaftl. Laboratorium untersucht wurden. Die Analysen ergaben nur geringe Aenderungen in der Zusammensetzung; hier folgen daher nur einige der vom Verf. ausgeführten Analysen. Die Analysen des Wassers aus Röhrenbrunnen III sprechen durchaus gegen das Vorhandensein von unreinen Zuflüssen aus dem etwa 2 km entfernten Dorfe Geismar. Die übrigen Analysen zeigen besonders ein so verschiedenes

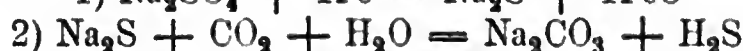
		Organisch ($KMnO_4$)	Ammoniak	Salpetrigsäure	Salpetersäure (N_2O_5)	Chlor	Schwefelsäure (SO_3)	Kalk (CaO)	Magnesia (MgO)	Härte ges.	Härte bleib.
1892											
Leine	21./6.	15,2	0	Sp.	5	22	124	171	40	22,7	11,2
Röhrenbrunnen I .	21./6.	3,0	0	0	2	15	94	194	40	25,0	7,6
„ II .	21./6.	3,8	0	0	3	15	90	190	36	24,0	7,4
„ III .	21./6.	3,0	0	0	4	18	71	170	44	23,2	5,4
Versuchsbrunnen .	12./6.	3,0	0	0	4	19	68	176	43	23,6	5,4
„ .	14./6.	2,8	0	0	4	18	60	172	41	22,9	5,1
„ .	17./6.	3,1	0	0	3	18	62	174	43	23,4	5,4
„ .	21./6.	2,9	0	0	3	18	59	173	40	22,9	5,0
Neuer Brunnen .	28./10.	3,0	0	0	4	17	66	176	36	22,6	5,3
Reinsbrunnen . .	5./6.	3,1	0	0	4	10	349	329	72	43,0	29,1
„ . .	17./6.	3,2	0	0	5	11	370	341	68	43,6	29,9
„ . .	17./8.	3,6	0	0	7	12	364	358	64	44,8	28,6
1895											
Reinsbrunnen . .	30./9.	4,2	0	0	7	15	377	306	66	39,8	29,6
Leitungswasser .	30./9.	4,3	0	0	6	15	339	279	63	35,8	27,4
Neuer Brunnen .	30./9.	4,1	0	0	5	16	92	161	55	23,8	8,2
Leine	27./9.	19,7	Sp.	Sp.	7	22	142	163	41	22,0	12,6

Verhältniss zwischen Chlor, Schwefelsäure und Kalk im Wasser der Leine, der Röhrenbrunnen und des Versuchsbrunnens, dass auch ein schädlicher Einfluss der Leine nicht zu befürchten war. Es wurde nun etwa 15 m von dem Versuchsbrunnen der neue Brunnen angelegt, von dem aus das Wasser durch Gaskraftmaschinen in den 45 m höher gelegenen Hochbehälter gehoben wird, in welchem sich bereits das Quellwasser des Reinsbrunnens sammelt. Die Analyse vom 28. 10. zeigt, dass das erhaltene Wasser der neuen Anlagen den Erwartungen völlig entsprach. (Vgl. auch Z. angew. 1892, 576.) Vor wenigen Wochen nahm Verf. neue Proben. Die gemeinschaftlich mit Dr. Guerike ausgeführten Analysen zeigen, dass auch jetzt kein Leinewasser die neue Anlage verunreinigt, sondern dass hier lediglich sog. Grundwasser (aus dem Gartethal?) gefördert wird. Das Reinsbrunnenwasser ist noch immer abscheulich hart; das Leitungswasser wird um so besser, je mehr der Wasserverbrauch zunimmt, da dann um so mehr Wasser aus der neuen Anlage zugepumpt wird. An dem Tage der Untersuchung lieferte die neue Anlage nur etwa $^1/_7$ des Wasserbedarfs; im Sommer stellt sich dieses Verhältniss schon jetzt viel günstiger.

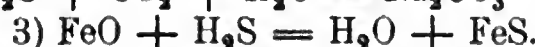
Bildung von Schwefelwasserstoff in artesischen Brunnen wird nach J. A. Rosenblum (J. Gasbel. 1895, 385) durch Einwirkung von Sulfat und Kohlensäure auf das Eisenrohr veranlasst:



$$1)\ Na_2SO_4 + 4Fe = Na_2S + 4FeO$$



$$2)\ Na_2S + CO_2 + H_2O = Na_2CO_3 + H_2S$$



$$3)\ FeO + H_2S = H_2O + FeS.$$

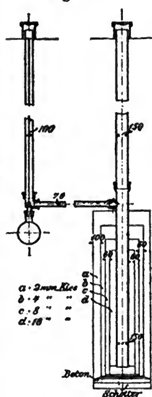
In eine Flasche destillirten Wassers wurde ein Stück Eisenrohr hineingeworfen, eine Lösung von Kohlensäure und Gyps hinzugethan und die Flasche verschlossen. Schon nach Verlauf von einigen Tagen wurde das Wasser von dem gelösten Eisen roth, das Eisenrohr hatte sich mit Schwefeleisen (FeS) überzogen und wurde schwarz. Nach Oeffnung der Flasche entwickelte sich H_2S, aber nur in geringer Quantität. Viel energischer entwickelte es sich, wenn bei diesem Experiment anstatt destillirtem, artesisches Wasser genommen wurde. Hierdurch erklären sich die wirklichen Ursachen öfterer Einstürze artesischer Brunnen (Puit de Grenelle und andere). Man schrieb sie bis jetzt einer mangelhaften Ausführung zu, während in Wirklichkeit die Sache sich anders verhält. Bei Anwesenheit von Kohlensäure im Wasser wird das Bekleidungsrohr rasch aufgezehrt und wenn die durchgebohrten Formationen nicht widerstandsfähig genug sind, so sind Einstürze unvermeidlich.

Wasserversorgung. Auf die allgemeinen Bemerkungen von Ph. Forchheimer (Z. Ingen. 1895, 1307), — J. Röttinger (J. Gasbel. 1895, 259) sei verwiesen.

Brenner (Bayer. Ind. 1895, *201) beschreibt die Wasserversorgung in Bayern, — F. Kreuter (Z. Ingen. 1895, 1219) amerikanische Wasserwerke, — P. Möller (das. *804) die Druckwasserversorgung in London, — J. Vogel (das. *741) die Wasserversorgung der Stadt Moskau.

Quellfassung der Wasserversorgungsanlage Nürnbergs beschreibt Wagner (Z. Ingen. 1895, 597). Die Brunnen (Fig. 128) bestehen aus einem gusseisernen, 150 mm weiten Rohr, welches auf 1,5 m von unten herauf mit Schlitzen versehen ist und auf einer staffelförmig betonirten Sohlplatte aufruht. Der durchlochte Theil des Rohres ist von vier Filterkiesschichten umgeben, deren Korngrösse vom Brunnen nach aussen hin abnimmt; die äussere Schicht hat nur 2 mm Korngrösse und muss den feinen Sand vom Eindringen in den Brunnen abhalten. Der Filterkies reicht nur bis unter den Stutzen zum Anschluss der Verbindungsleitung; es geschah dies, um den Brunnen an die Sammelleitung anschliessen zu können, ohne die Filterschichten zu berühren. Die Verbindungsrohre aus verzinntem Kupfer münden in Ventilgehäuse, die auf das Sammelrohr aufgesetzt sind. Der Durchgang zur Sammelleitung kann durch Ventile mit conischem Kern verengt oder auch ganz abgeschlossen werden, um den Abfluss zur Stadt beliebig zu regeln. Auf die Ventilgehäuse sind 100 mm weite Rohre zur Bedienung der Ventile aufgesetzt. Die Brunnen haben Verlängerungsrohre von 150 mm Weite bis zu Tage, um sie jederzeit untersuchen zu können. Brunnen- und Ventilverlängerungsrohre sind mit nahezu luftdicht abschliessenden Deckeln versehen, so dass eine Verunreinigung des Wassers nach Möglichkeit ausgeschlossen ist; auch ist die Berührungsfläche des Wassers mit der Luft auf das geringste Maass gebracht. Der Zutritt des Wassers in die Brunnen kann nur in der Tiefe stattfinden; es ist dabei stets die gesammte Filterfläche in Thätigkeit, das Wasser wird möglichst frisch erhalten, auch muss das gestaut gewesene Wasser beim Ablassen die starke Sandschicht durchsickern, ehe es in den Brunnen gelangen kann.

Fig. 128.



Thalsperre des Wasserwerks der Stadt Remscheid beschreibt Intze (Z. Ingen. 1895, *641). — Für Wien soll nach J. Röttinger (J. Gasbel. 1895, 805) Meteorwasser in Sammelteichen gesammelt, dann filtrirt werden. — Wasserwerke mit Grundwassergewinnung bespricht B. Salbach (das. 356).

Aschenhalden können nach Beobachtungen von H. Höfer (Z. Oesterr. Ing. 1894, Sonderabdr.) die Härte des Wassers benachbarter Brunnen bedeutend erhöhen.

Kalkseifen im Dampfkessel bespricht E. Schmidt (Papierzg. 1895, 1772). Er findet, dass diese fettigen Stoffe auf dem kalten Wasser herumschwimmen, beim Kochen schäumen und sich nach Eintreten des Ruhestandes zu Boden senken, um bei neuem Aufkochen wieder obenauf zu schwimmen. Diese schwimmenden Bestandtheile heben sich bei Bewegung oder beim Kochen, indem sie sich mit einer Blase von Luft oder

Dampf umgeben, sobald sie leicht genug geworden sind, und machen plötzlich eine grosse Fläche des bisher bedeckten Bleches frei. Diese Dampfblasen, welche vorher die Niederschläge einhüllen, verhindern die Berührung des Bleches mit Wasser, und das Blech wird rasch überhitzt. Die oben schwimmende Masse ist daher nur das Anzeichen von dem Vorhandensein einer klebrigen, schädlichen Masse an den tieferen Stellen des Kessels, welche dem Feuer ausgesetzt sind; das schwimmende Pulver selbst ist nicht schädlich. Wenn man von diesen widersprechenden und von einander abweichenden Meinungen diejenigen heraushebt, welche allgemein bestätigt werden, so ergibt sich: 1. die besprochenen Kesselbeschädigungen (durch Ausdehnung) wiederholen sich mit Hartnäckigkeit, trotz aller Ausbesserungen, in kurzen Zwischenräumen, wenn man nicht das Speisewasser ändert; 2. alle solche Schäden zeigen sich, wenn man fetthaltiges Condensationswasser mit kaltem kalkhaltigen Wasser mischt; 3. durch Zusatz von Soda oder kohlensaurem Natron beseitigt man solche Fährlichkeiten, indem dadurch das schwimmende Pulver denaturirt und ihm die Eigenschaft des Obenaufschwimmens benommen wird; 4. man vermeidet die Gefahr, wenn man die Mischung beider Arten von Wasser unterlässt; auch einzeln soll man sie nicht verwenden, da sehr fetthaltiges Wasser die Feuerplatten angreift, während stark kalkhaltiges Wasser Anhäufungen von Kesselstein veranlasst; 5. alle Kesselsysteme sind diesen Schäden ausgesetzt, am meisten diejenigen, bei welchen die Feuerplatten besonders stark erhitzt werden; 6. die genannten Beschädigungen sind nicht nur den Zuckerfabriken eigenthümlich, sie kommen in allen andern Betrieben ebenso häufig vor. — Wenn man sich Schäden gegenüber befindet, welche in aussergewöhnlichen Ausdehnungen bestehen und sich in rinnenden, offenen Nähten, Beulen in den Feuerplatten, Steigen der Köpfe von Siederkesseln äussern, und wenn man sich überzeugt hat, dass diese Anzeichen nicht einem forcirten Betriebe entspringen, so soll man gleich nachforschen, ob schwimmendes Pulver vorhanden ist. Dessen Anwesenheit wird man gewahr durch Ausschwitzungen an den Ventilen, Hähnen und Flanschen der Kessel, an den Schiebern und Dichtungen der Maschinen. Diese Ausschwitzungen lassen sich nur netzen, wenn man sie mit Soda oder Natron kocht. Reinigung der Kessel mit der Bürste nach Ablassen des Wassers nützt nichts, denn die Bleche bleiben von fettigem Schlamm überzogen, der nach Wiederauffüllung das schäumende Pulver abgibt und sich nur durch Abkratzen entfernen lässt. Unschädlich macht man diesen Schlamm allein durch Soda[1]).

Wasserreinigung. Das trommelförmige Filter von B. Kröhnke (D. R. P. Nr. 83 542 u. 84 239) wird durch zwei den Stirnwandungen parallele Siebe in drei Räume getheilt, von denen der mittlere mit Sand gefüllt ist. — Schnellfilter von H. Crot (D. R. P. Nr. 82 601) ist cylindrisch.

1) Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie des Wassers (Braunschweig 1878, Fr. Vieweg), S. 214.

Filtrirvorrichtung von G. Fuhrken (D. R. P. Nr. 81 261) besteht aus zwei gemauerten Behältern, von denen der eine zur Aufnahme des zu reinigenden Wassers, letzterer zur Aufnahme des filtrirten Wassers dient. Beide Räume sind durch bogenförmige Zwischenwände von einander getrennt. Letztere werden aus porösen Steinen mit Rillen derart zusammengesetzt, dass sie, ohne durch Mörtel miteinander vermauert zu sein, lediglich durch in die Rillen geschütteten Sand abgedichtet sind und in Folge der gewölbeartigen Construction den seitlichen Wasserdruck aushalten. Die Filtration findet sowohl durch die porösen Steine hindurch wie durch die mit Sand erfüllten Rillen statt.

Filteranlage von W. Gotzky (D. R. P. Nr. 79 236) besteht aus einem grösseren Behälter mit eingesetzten Filterelementen.

Steriles Filter. Die bekannte Herstellung eines Filters durch Anschlämmen feiner Filtermasse ist von F. H. Pott (D. R. P. Nr. 81 770) mit der Sterilisirung derartiger Filter durch heisses Wasser zu einem einzigen Verfahren vereinigt, indem man die Filtermasse, am besten feinkörniges Kohlepulver, in heissem Wasser mittels Dampf vertheilt und sterilisirt und hierauf gegen eine geeignete Filterfläche anschlämmt.

Vorrichtung zum Auswaschen von Filterkies beschreibt C. Piefke (D. R. P. Nr. 79 822), — J. Dege (D. R. P. Nr. 83 980) eine Vorrichtung zur Reinigung der Sandfilter.

Thätigkeit der Filteranlage des Wasserwerkes zu Bremen bespricht Kurth (Arb. Gesundh. 11, 427) in Bezug auf den Bakteriengehalt des Wassers. Seine Ausführungen verdienen Beachtung und weitere Prüfung.

Sandfiltration. G. Kabrhel (Arch. Hygiene 22, 323) zeigt, dass im Moldauwasser durch Absetzenlassen die Zahl der Bakterienkeime vermindert wird. Neue Filter zeigen nur geringe Wirkung. Durch Zusammensinken der Filterschicht können anfangs Störungen eintreten. Die Zahl der Bakterienkeime im filtrirtem Wasser steht in Beziehung zu der des unfiltrirten. Sandfilter bewirken kein vollständiges Zurückhalten der im Rohwasser befindlichen Bakterienkeime. Ein Theil der im Filter zurückgehaltenen Keime kann später wieder fortgeschwemmt werden und so ins filtrirte Wasser gelangen.

Betriebssandwäschen der Hamburger Filteranlagen beschreibt R. Schröder (J. Gasbel. 1895, 601), — E. Grahn (das. *98) die Sandfilteranlage in Magdeburg.

Sandplattenfilter beschreibt Fischer in Worms (Z. angew. 1895, 304).

Eisenausscheidung aus Grundwasser geschieht nach A. Lübbert (Z. Hyg. 20, 397) schon bei Entfernung der freien Kohlensäure durch gelöschten Kalk.

Keimfreies Trinkwasser. Nach M. Traube (Z. Hyg. 16, 149) sollen 4,26 mg Chlorkalk mit einem Gehalte von 1,07 mg wirksames Chlor 1 *l* Wasser innerhalb 2 Stunden völlig keimfrei machen. Er empfiehlt das Verfahren für Truppen im Felde, Reisende u. s. w.

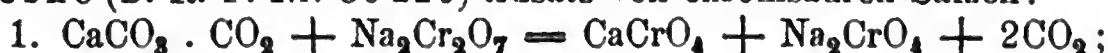
A. Lode (Arch. Hygiene 24, 236) findet dagegen, dass etwa die dreissigfache Chlormenge erforderlich ist und ausserdem Citronensäure und Antichlor zugesetzt werden sollte. Er empfiehlt, dem Wasser die erforderliche Menge Chlorkalk und Citronensäure zuzusetzen, nach 10 Minuten das Antichlor und nun zu filtriren.

Zur Reinigung von Wasser empfehlen F. Bordas und Ch. Gérard (C. r. 120, 689) Zusatz von Calciumpermanganat.

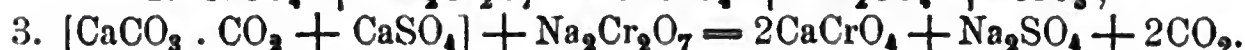
Wassersterilisirapparate zum Erhitzen von Wasser beschreiben H. Schüssler (D. R. P. Nr. 78134), N. Yagn (D. R. P. Nr. 78292) und J. Nagel (D. R. P. Nr. 79092 u. 83819).

Zur Wasserreinigung wird nach A. L. G. Dehne (D. R. P. Nr. 82030) das Wasser mit Kalkmilch gemischt, dann filtrirt (Z. angew. 1895, *638).

Zur Reinigung von Kesselspeisewasser empfiehlt A. Nieske (D. R. P. Nr. 80220) Zusatz von chromsauren Salzen:


1. $CaCO_3 . CO_2 + Na_2Cr_2O_7 = CaCrO_4 + Na_2CrO_4 + 2CO_2$;


2. $CaSO_4 + Na_2Cr_2O_7 = CaCrO_4 + Na_2SO_4 + CrO_3$;


3. $[CaCO_3 . CO_2 + CaSO_4] + Na_2Cr_2O_7 = 2CaCrO_4 + Na_2SO_4 + 2CO_2$.

„Während nun unter gewöhnlichem Atmosphärendruck in Lösung befindliches Calciumchromat durch Soda- oder Glaubersalzlösung als Calciumcarbonat bez. -sulfat ausgefällt wird, werden umgekehrt unter höherem Druck Calciumcarbonat und -sulfat durch chromsaure Salze als Calciumchromat abgeschieden. Ein Ueberschuss an chromsauren Salzen bez. freier Chromsäure übt weder auf die Metalltheile, noch auf die zum Verpacken benutzten Materialien einen schädlichen Einfluss aus, dieselben werden hierdurch in keiner Weise angegriffen.“ (Die äquivalente Menge Soda ist jedenfalls viel billiger als Chromat und wahrscheinlich auch wirksamer; dazu kommt noch die Giftigkeit der Chromate, so dass dieser Vorschlag recht unpraktisch erscheint.)

Kesselsteinmittel. O. Lauffer (D. R. P. Nr. 77124) empfiehlt die Herstellung eines die Entfernung und Neubildung von Kesselstein bewirkenden bez. verhütenden Extractes, welcher etwa 24 Proc. Gerbstoff in aufgeschlossener, hydroxylirter Form enthält, in der Weise, dass man gerbstoffhaltige Rohmaterialen, als Fichtenrinde, Eichenrinde, Kastanienrinde oder dergl., entweder mit Ammoniaklösung kocht und nachher Milchsäuregährung einleitet, oder dass man die gerbstoffhaltigen Rohmaterialien unter Dampfdruck kocht und nachher vergähren lässt. (?)

Reinigung des Kesselspeisewassers mit Soda bespricht Nösselt (Z. Ingen. 1895, *991).

Kipptrog für Wasserreinigungsapparate von A. Reinecken (D. R. P. Nr. 79163) soll das sich unangenehm bemerkbar machende harte Aufschlagen von Kipptrögen bekannter Art beseitigen. (Z. angew. 1895, *236.)

Auslauge- und Klärapparat von R. Deissler (D. R. P. Nr. 81248) besteht aus einem Behälter von nahezu dreieckigem Querschnitt (Z. angew. 1895, *380).

Wasserreinigungsvorrichtung. R. Kron (D. R. P. Nr. 82 969) lässt das zu klärende Wasser in einem Kessel aufsteigen. — Die entsprechende Einrichtung von J. Luzar (D. R. P. Nr. 78 476) ist mit Scheidewänden versehen. — Reagentienvertheiler für Wasserreinigungsapparate von J. B. E. Delhotel (D.R.P. Nr. 83 310).

Wasserreinigung. A. Proskowetz (Oesterr. Zucker. 1895, 12) schliesst aus den bekannten Arbeiten über die Oxydation organischer Stoffe im Boden, dass alle bisherigen Versuche, die Abwässer der Zuckerfabriken durch künstliche Lüftung zu reinigen, völlig verunglücken mussten und nur die Ackererden allein dasjenige Mittel sind, welche eine wirkliche Reinigung zu vollführen im Stande sind. (Vgl. F. Fischer: Das Wasser, seine Beschaffenheit, Untersuchung und Reinigung. 1891, S. 193.)

Vorrichtung zur Reinigung von Abwässern nach W. D. Scott-Moncrieff (D. R. P. Nr. 83 268) unterstützt die Bildung zersetzend wirkender Organismen in besonderen, nöthigenfalls heizbaren Culturbetten. Letzteren, die zugleich als Filter dienen, wird das zu reinigende Wasser von unten her zugeführt. Diese Filterbetten werden paarweise angeordnet, so dass sie abwechselnd in Betrieb und ausser Betrieb stehen, in welch' letzterem Falle durch Einführung von Luft für ausreichende Lüftung gesorgt wird.

Abwasserreinigung. Nach W. Bruch (D. R. P. Nr. 79486) eignet sich zur Vorklärung die bei möglichst niedriger Temperatur calcinirte Asche der Niederschläge, welche durch Absetzen städtischer Abwässer, u. U. nach Zusatz geringfügiger Mengen Kalkmilch, Trennung der Niederschläge von der Flüssigkeit und Trocknung der ersteren erhalten wird. Diese Asche soll, den städtischen Abwässern beigemischt, eine sehr vollständige Klärung bewirken, ohne den Phosphatgehalt der Abwässer wesentlich zu beeinträchtigen. Werden die mit Hilfe dieser Vorklärung von schwebenden Substanzen gereinigten Abwässer nunmehr mit einem Ueberschuss von Aetzkalk (Kalkmilch) versetzt, so bewirkt dieser Zusatz die Entstehung eines Niederschlags, welcher, getrocknet, bei Wiesbadener Kanalwasser etwa 2 Proc. Eiweisssubstanzen und etwa 2 Proc. Phosphorsäure, P_2O_5, enthält. Der Stickstoffgehalt dieses Niederschlags geht beim Glühen fast vollständig in Ammoniak über, welches technisch gewonnen werden kann, während der Glührückstand wieder einen phosphorsäurehaltigen Aetzkalk von sonst fast genau der chemischen Zusammensetzung des zuerst zur Klärung verwendeten Aetzkalks bildet. Wird dieser so erhaltene Aetzkalk wiederholt zur Hauptklärung verwendet, so lässt sich der Phosphorsäuregehalt des Niederschlags der Hauptklärung so stark vermehren, dass der getrocknete Klärschlamm ein landwirthschaftlich werthvolles Düngemittel darstellt, dessen Kosten angeblich auch einen weiteren Transport decken.

Die Filtration des Kloakenwassers bespricht W. J. Dibdin (J. Chemical 1895, 915) und J. Clark (das. 1895, 942).

Schleudervorrichtung zur Reinigung von Abwasser nach H. Krieg (D. R. P. Nr. 83 296).

Veränderungen des Wassers der Oker und Aller durch die Abwässer der Chlorkaliumfabrik der Gewerkschaft Thiederhall untersuchte H. Beckurts (Arch. Pharm. 232, 387). Darnach werden der Oker von der Fabrik in der Sekunde zugeleitet

Chlor	0,3672 k
Magnesia	0,2124
Schwefelsäure	0,3440
Härte	0,2972

Verhältniss von Chlor zu Magnesia = 100 : 57,7.

Die Wassermenge der Oker schwankt zwischen 0,3 bis 70,3 cbm. Beckurts schliesst aus einigen Analysen, dass im Okerwasser allerdings eine Zunahme der Mineralsubstanzen, namentlich des Gehaltes an Chloriden, Magnesiumsalzen und demgemäss auch an Härte stattfindet. Jedoch sei diese Zunahme der Mineralbestandtheile im Okerwasser zwischen Oelper und Watenbüttel etwa 6 km im Laufe der Oker unterhalb der Stelle, an welcher die Thieder Endlaugen in die Oker einfliessen, schon wesentlich geringer, als sie rechnungsmässig sein müsste. Noch weiter unterhalb von dem Dorfe Schwülper, etwa 20 km im Laufe der Oker unterhalb der Stelle, an welcher die Thieder Endlaugen in die Oker eingeführt werden, hat eine weitere Abnahme des Gehaltes an Mineralsubstanzen überhaupt, namentlich an Magnesia, Härte und Chloriden stattgefunden, ja es war die normale Zusammensetzung des Okerwassers in vielen Fällen nahezu an einigen Tagen vollständig wieder hergestellt.

Durch Bakterien erzeugte Seuche unter den Forellen wurde von R. Emmerich und E. Weibel beobachtet. (Arch. Hygiene 21, 1.) Es ist beachtenswerth, dass dieselbe verschwand, als die Umgebung des Fischteiches drainirt wurde. Für Beurtheilung von Flussverunreinigungen ist diese Erscheinung jedenfalls beachtenswerth.

Abwasser einer Hutfabrik zeigte nach E. Donath (Dingl. 294, 189) einen Abdampfrückstand von 0,540 g, bestehend aus 0,362 g anorganischen und 0,178 organischen Stoffen. Ferner waren im Liter enthalten 0,015 Gesammtstickstoff, 0,012 g Stickstoff in Form von Ammoniak und demnach Stickstoff in Form von organischen Verbindungen 0,004 g. Das abfiltrirte Wasser färbte sich auf Zusatz von Mineralsäuren zwiebelroth. Die Reaction auf Schwefelsäure war sehr stark, entsprechend 0,109 g SO_3, die auf Chlor sehr schwach und die auf Phosphorsäure kaum wahrnehmbar. Ausser den genannten Stoffen waren in dem filtrirten Wasser noch enthalten Eisenoxyd (vorherrschend), Thonerde, Kalk, Magnesia, geringe Mengen von Chrom, als Chromoxyd und als Chromsäure, Kupferoxyd, sowie selbstverständlich Kieselsäure und Alkalien.

Molkereiabwässer untersuchte A. Bömer (Z. angew. 1895, 194).

Städtisches Kanalwasser von Breslau vor und nach der Berieselung untersuchte B. Fischer (Z. angew. 1895, 235).

Verunreinigung der Pegnitz durch die Stadt Nürnberg zeigt sich nach H. Kämmerer und H. Schlegel (Forschungsber. 1895, 171) durch Zunahme der organischen Stoffe.

Selbstreinigung der Maas vor Rotterdam tritt nach H. J. van 't Hoff (Centr. Bakt. 18, 268) während des Kenterns ein, d. h. während der Ruhepause, welche den Uebergang zwischen Fluth- und Ebbeströmung bildet. Diese Erscheinung erstreckt sich bis oberhalb der Stelle, wo das Wasser für die städtische Leitung entnommen wird. Man sieht während des Kenterns den Schmutz sich ablagern.

Mineralwasser. Vorrichtungen zum Sättigen von Flüssigkeiten mit Kohlensäure von Ferry Manufacturing Comp. (D. R. P. Nr. 81 734) und J. L. Mendl (D. R. P. Nr. 83 013) bieten nichts besonderes.

Vergiftung durch Sodawasser führt W. Kalman (Chemzg. 1895, 1874) auf einen Gehalt an Arsenwasserstoff zurück.

Sättigung von Wasser mit Kohlensäure geschieht nach W. Beins (D. R. P. Nr. 79 128) mittels Hindurchpressung des Gases durch poröse Scheidewände.

Mineralwässer aus der Gegend von Clermont enthalten nach F. Parmentier (C. r. 121, 644) bis 45 mg Ammoniak im Liter.

Künstliche Mineralwässer. Liebreich zieht die natürlichen Mineralwässer vor, C. Glücksmann hält dagegen die künstlichen Mischungen für ebenso gut (Z. Kohlensäureind. 1895 Nr. 7).

Fluorgehalt von Mineralwassern ist nach J. Casares (Z. anal. 1895, 546) grösser, als meist angegeben wird; er fand z. B. in dem Quitiriz'schen Mineralwasser 28 mg Fluornatrium im Liter und meint, dass die Wirkung mancher Mineralwässer wesentlich durch Fluornatrium bedingt sei.

Kälte und Eis. Kälteerzeugung. Nach A. Osenbrück (D. R. P. Nr. 84 084) bietet die Verwendung von übersättigten Ammoniaklösungen zur Verdampfung bezw. Kälteerzeugung gegenüber dem mit reinem Ammoniak ausgeführten Verdichtungsverfahren den Vortheil, dass die Wiederverflüssigung des Ammoniakgases durch Absorption vermittelt werden kann, so dass sie sich bei gleicher Kühlwassertemperatur unter geringerem Druck vollzieht, als zur blossen Condensation erforderlich ist, wodurch also Arbeit gespart wird. Das neue Verfahren gestaltet sich so, dass man die übersättigte Ammoniaklösung in den Verdampferraum übertreten lässt, wo ein Theil des Ammoniaks unter Kälteerzeugung verdampft. Dieses gasförmige Ammoniak und die geschwächte, aber noch übersättigte Lösung werden nun auf getrennten Wegen in den Absorber geschafft, wobei man die geschwächte Lösung im Gegenstrom abkühlend auf die zum Verdampfer fliessende, im Absorber wieder verstärkte Lösung einwirken lässt.

Kohlensäurekältemaschine von M. Frank und P. Stahl (D. R. P. Nr. 83 734). Aus einem Gassammler wird durch eine Saug- und Druckpumpe Kohlensäure angesaugt und in die eine Schlange eines aus zwei miteinander verbundenen Schlangenrohren bestehenden und der Einwirkung eines kühlenden Mittels ausgesetzten Condensators gedrückt. Aus dieser Schlange wird die flüssige Kohlensäure in den Refrigerator

nach Bedarf abgelassen und verflüchtigt, während eine zweite Saug- und Druckpumpe die verflüchtigte Kohlensäure aus dem Refrigerator wieder absaugt und entweder auf Flaschen oder zur nochmaligen Verwendung in die andere Schlange des Condensators zurückdrückt, so dass mit letzterer Schlange allein ohne Zuhilfenahme weiterer aus dem Gassammler zu entnehmenden Kohlensäure gearbeitet werden kann. Zwischen den beiden Condensatorschlangen ist ein selbstthätiger Druckausgleicher eingeschaltet, und gleichzeitig ist mit Hilfe eines Zweiweghahnes die Möglichkeit vorgesehen, überschüssige Kohlensäure aus der ersten Condensatorschlange ebenfalls auf Flaschen zu leiten.

Schwefelkohlenstoffmaschine von M. Wanner (D. R. P. Nr. 80953). Um das Verdicken oder Erstarren des Schwefelkohlenstoffes, welcher als Verdunstungsflüssigkeit bei Eismaschinen Anwendung findet, zu verhindern bezw. zu verzögern, wird er mit Chloroform gemischt, und zwar in dem Verhältniss, dass auf 9 Th. Schwefelkohlenstoff 1 Th. Chloroform kommt. Ein Zusatz von 1 Th. Chlorbenzol auf 9 Th. Schwefelkohlenstoff wirkt ebenfalls verzögernd auf die Verdampfung des Schwefelkohlenstoffes; letzterer Zusatz kann mit dem Chloroformzusatz zusammen vorgenommen werden.

Kaltluftmaschine von F. Pich (D. R. P. Nr. 80955 u. 81884). — Stopfbüchse von F. Stein (D. R. P. Nr. 79878). — Verdichter von J. Sedlacek (D. R. P. Nr. 82773).

Klareisapparat von G. Schacke (D. R. P. Nr. 80082).

Eisschrank von P. Stahl (D. R. P. Nr. 79496) und J. Stein (D. R. P. Nr. 80076).

Kühler von E. Kreft (D. R. P. Nr. 82752). Senkrecht stehende Ränder an den Innenkanten der von innen nach aussen geneigten Rieselflächen hindern quer hindurchstreichende Windströme, die beiden Flüssigkeitsströme zu vermischen, wodurch eine mangelhafte Berührung der Flüssigkeit auf den Rieselflächen durch den Wind herbeigeführt werden würde.

Kühlvorrichtung mit regelbarem Luftumlauf von H. Mühe Nachf. (D. R. P. Nr. 80646). — Kühlthurm von L. Born (D. R. P. Nr. 83224). — Wärmeaustauschvorrichtung der Maschinenfabrik Grevenbroich (D. R. P. Nr. 78566), — O. Wehrle und E. Fehr (D. R. P. Nr. 79044).

Ammoniakeismaschine. Ein Versuch ergab nach A. Böttcher (Z. Kälte. 1895, 1) für 1 Pf. eine Kälteleistung von stündlich 29,4 k Eis.

Kältemaschinen. C. Linde (Z. Kälte. 1894, 230) vergleicht die Ammoniakmaschinen mit Kohlensäuremaschinen; darnach ergibt erstere erhebliche Mehrleistung, besonders bei wärmerem Kühlwasser.

Ammoniakcompressionsmaschinen beschreibt C. Schmitz (Z. Kälte. 1895, *161, 225).

Absorptionskühlmaschinen bespricht H. Lorenz (Z. Kälte.

1895, *168), — R. Mollier (das. 66) die calorischen Eigenschaften der Kohlensäure.

Verwendung künstlicher Kälte. Nach H. Lorenz (Z. Ingen. 1895, 4 u. 698) findet dieselbe Anwendung für die Darstellung stickstoffhaltiger Farbstoffe (Azo- und Diazoverbindungen). Diese entstehen bei Temperaturen um 0° und entwickeln dabei beträchtliche Wärmemengen, welche zur Erhaltung der Temperatur und Vermeidung vorzeitiger Zersetzungen rasch abgeführt werden müssen. Dies geschieht schon mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit der Körper im Bildungszustande gegen Temperaturschwankungen am sichersten durch Vermittlung kalter Salzlösungen, deren Umlaufrohre in die Farbebäder verlegt werden. In gleicher Weise verfährt man in der Gummi-, Guttapercha- und Leimfabrikation, um das bei höherer Temperatur gebildete Product rasch zum Erstarren zu bringen.

Ammoniakmaschine nach Linde hält Döderlein (Z. Ingen. 1895, 324) für besonders vortheilhaft. — W. Goslich (W. Brauer. 1895, 1133) untersuchte eine Linde'sche Eismaschine.

Künstliches Eis. Nach A. C. Christomanos (Ber. deutsch. 1894, 3431) wurden Gefrierzellen mit Wasser aus der Athener Wasserleitung gefüllt, die Gefrierung schroff eingeleitet und lange andauern gelassen, so dass das erzeugte Eis eine Temperatur von —12° zeigte. Die herausgenommenen Eisplatten erwiesen sich dann aus zwei verschiedenen und wohl zu unterscheidenden Schichten zusammengesetzt: aus einem inneren, weisslich trüben und leichtbröckeligen Kern (Trübeis) und aus einer diesen Kern vollkommen einschliessenden Schicht ganz farblosen und durchsichtigen, harten und schwer spaltbaren Eises (Klareis). Die Temperatur beider Schichten war nahezu die gleiche, — 10 bis — 12°. Statt, wie gewöhnlich, zur Probenahme die Eisplatten quer zu durchsägen und dann schmelzen zu lassen, wurden ungesäumt beide Schichten mittels Stemmeisens von einander getrennt und so aus einer Platte von 24 k Gewicht 15 k äusseres Klareis und 6 k inneres Trübeis gewonnen. Nach dem Schmelzen der beiden Eisformen wurde zur Analyse des Athener Trinkwassers sowohl, als auch des aus jeder Eisart erhaltenen Wassers geschritten.

mg im Liter	24 k Athener Wasser Mai 1893	18 k Klareis	6 k Trübeis
Verdampfungsrd. bei 160°	362,2	31,0	1355,8
Ammoniak	—	—	—
Salpetrige Säure	—	—	—
Salpetersäure	4,0	2,2	10,0
Chlor	55,6	—	222,6
Schwefelsäure (SO_3)	15,9	—	63,6
Kalk	118,3	9,0	449,3
Magnesia	23,1	1,5	92,4
Organische Substanzen	30,0	2,8	105,5
Härte	15°	1,5°	57,0°

Erstaunlich ist die vollzogene Concentration der vom Klareis ausgeschiedenen Bestandtheile des ursprünglichen Wassers im Trübeise. Schon Prudden erklärt die von ihm beobachtete Anhäufung von Bakterien im trüben Eise, indem er annimmt, dass die Bakterien sich zu den die Trübung des Eises hervorrufenden Luftblasen hingezogen fühlen, und so auf eine Differenz zwischen Klareis und Trübeis hindeutet. Noch beredter war eine zweite Versuchsreihe mit künstlichem Eise aus dem Brunnenwasser der Eisfabrik. Auch hier bildete das Eis die beiden im vorigen Versuche erwähnten Schichten, mit dem einzigen Unterschiede, dass die Temperatur des Eises fast —9° betrug und dass der innere, schneeige Kern aus Trübeis noch stets eine gewisse Menge Wasser enthielt, welche dem Erstarren entgangen war. Es wurde demnach beim Zertheilen der Eisplatte auch das nicht gefrorene Wasser eigens aufgefangen und für sich analysirt, wobei es sich zeigte, dass gerade dieses Wasser der Träger des grössten Theiles der Bestandtheile des ursprünglichen Wassers geworden war:

	Wasser der Eisfabrik	Wasser aus Klareis	Wasser aus Trübeis	Nicht gefrorenes Wasser
Feste Bestandtheile .	640	5,5	202	8680
Kalk	190	—	405	4605
Chlor	78	—	309	215
Organisch	14	—	30	275
Ammoniak	—	—	—	—
Salpetrigsäure . . .	—	—	—	—
Salpetersäure . . .	4	—	Spuren	35

Eine 25 k wiegende Eisplatte, auf die oben angeführte Weise zerlegt, ergab:

Klareis	18,55 k
Trübeis	6,00
Ungefrorenes Wasser . . .	0,45

Der Gesammt-Chlorgehalt der ganzen Eisplatte bestand aus 25 × 0,0781 (Chlorgehalt im Liter Brunnenwasser) = 1,953 g. Dieselben vertheilten sich nun in der Eisplatte wie folgt:

18,55 k Klareis enthielten an Chlor . . .	0,000 g
6,00 „ Trübeis zu 0,3092 pro Liter . . .	1,856
0,45 „ Wasser zu 0,2155 „ „ . . .	0,097
Chlor	1,953 g

Daraus geht hervor, dass das glasartige, durchsichtige Klareis viel reiner und der Gesundheit zuträglicher ist als das undurchsichtige Trübeis. Wird nun überdies das käufliche Eis aus gutem und reinem Trinkwasser einer erprobten Wasserleitung hergestellt, so gibt es keinen Grund, den directen innerlichen Gebrauch eines solchen klaren Kunsteises und dessen Vermischung mit zu kühlenden Getränken zu beanstanden.

Die Anwendungen der tiefen Temperaturen im Pictet'schen Laboratorium beschreibt M. Altschul (Z. Kälte. 1895, 221), desgl. Welter (Z. angew. 1895, 217). Die Maschine zur Er-

zeugung dieser tiefen Temperaturen besteht im Wesentlichen aus 8 theils horizontalen, theils verticalen Cylindern von verschiedener Grösse und mit Doppelmantel versehen. Die Cylinder und Doppelmäntel sind so eingerichtet, dass die in ihnen enthaltenen Gase theils abgesaugt, theils comprimirt werden können. Indem man nun in zwei Doppelmänteln ein Gemisch von flüssiger Kohlensäure und schwefliger Säure im Vacuum verdunsten lässt, werden die beiden inneren Compressionscylinder durch die Verdunstungskälte auf —100 bis —110° abgekühlt. Die abgesaugten Dämpfe werden fortwährend wieder verdichtet und neu verwendet. In den auf —110° abgekühlten Cylindern wird dann Stickstoffoxydul (bei 6 bis 12 Atm.) verflüssigt, und indem man es im Vacuum wieder in einem Doppelmantel verdunsten lässt, kühlt es, zu einer festen Krystallmasse erstarrend, den inneren Druckcylinder auf —150 bis —155° ab. Das Stickstoffoxydul wird ebenfalls neu verdichtet (etwa 30 k die Stunde), wieder in einen Doppelmantel gepresst und von Neuem abgesaugt. In dem auf —155° abgekühlten Druckcylinder wird nun unter einem Druck von 150 bis 200 Atm. atmosphärische Luft tropfbar flüssig gemacht. Lässt man jetzt die flüssige Luft in einem vorgekühlten Gefriermantel verdampfen, so sinkt die Temperatur des inneren Cylinders auf —213°. Es ist dies die tiefste Temperatur, welche bis jetzt erreicht worden ist. Die Cylinder, deren Temperatur sich mit mathematischer Genauigkeit reguliren lässt, sind mit Ausnahme des letzten, welchem die Luft entströmt, vollständig in sich geschlossen und functioniren ohne Materialverlust. Die Actiengesellschaft für flüssige Gase benutzt diese tiefen Temperaturen, um Arzneistoffe, Chemikalien, Spirituosen, Essenzen und Oele in absoluter Reinheit herzustellen. So werden Aether, Alkohol, Lachgas, Chlormethyl, Chloräthyl im Vacuum bei tiefen Temperaturen fractionirt destillirt. Aether ist so frei von Aldehyd, Alkohol frei von Wasser erhalten worden. Andere Körper wie Chloroform lässt man mehrere Male ausfrieren und trennt die reinen Krystalle von der Mutterlauge. Cognac, Wein, Essenzen und Oele werden ähnlich gereinigt. — Pictet hat durch rationelle Anwendung tiefer Temperaturen der organischen Synthese neue Wege eröffnet. So entstehen beim Nitriren von Toluol

bei + 30 bis + 35° 60 Proc. Ortho-Nitrotoluol und 40 Proc. Para-Nitrotoluol
„ — 50 „ — 55° 85 „ „ „ 15 „ „

Beim Nitriren von Phenol bei — 55 bis — 60° entsteht 5mal so viel Para-Nitrophenol als bei der Nitrirung bei — 40 bis 0°.

Wenn man Naphtalin in gewöhnlicher Weise nitrirt, so entsteht ausschliesslich α-Nitronaphtalin vom Schmelzpunkt 61°, welches beim Weiternitriren in

α-Dinitronaphtalin 1 . 5, Schmelzpunkt 214°
und β- „ 1 . 8, „ 170°

übergeht.

Beim Arbeiten bei — 90°, so dass die Reactionsmasse — 55° nicht überschreiten kann, bilden sich jedoch 20 Proc. α-Nitronaphtalin, 28 Proc. α-Dinitronaphtalin, kein β-Dinitronaphtalin, jedoch 40 Proc. γ-Dinitro-

naphtalin 2.4, Schmelzpunkt 144°, welches bis jetzt nur auf Umwegen aus Dinitro-α-Naphtylamin erhalten werden konnte. Es bildet sich bei der langsamen Reaction vorwiegend das Product, zu dessen Bildung die grösste chemische Neigung vorhanden ist. Praktischen Werth haben diese interessanten Versuche einstweilen noch nicht, da die Mehrausbeute noch lange nicht die Kosten zur Aufrechterhaltung solch tiefer Temperaturen deckt.

Neue Bücher.

Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte. 12. Bd., 1. Heft. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 14 Mk.

Vorliegendes Heft behandelt auf 240 Seiten das Auftreten der Cholera im Deutschen Reiche während des Jahres 1894. Für die Leser dieses Jahresber. werden besonders die vielfachen Ausführungen über den Nachweis von Cholerabacillen im Wasser interessant sein.

R. Arendt: Anorganische Chemie in Grundzügen. 2. Aufl. (Hamburg und Leipzig, L. Voss.)

R. Arendt: Grundzüge der Chemie. 5. Aufl. (Hamburg und Leipzig, L. Voss.)

R. Arendt: Bildungselemente und erziehlicher Werth des Unterrichts in der Chemie. (Hamburg und Leipzig, L. Voss.)

Alle drei für den Unterricht bestimmte Bücher entsprechen diesem Zweck in vollkommenster Weise.

F. Bauke: Die Raoult'sche Gefriermethode für die Moleculargewichtsbestimmung und ihr Nutzen für die chemische Forschung. (Berlin, M. Driesner.)

Auf diese Preisarbeit der philosophischen Facultät der Universität zu Berlin möge empfehlend verwiesen werden als Beitrag zur Entwickelungsgeschichte der modernen Chemie.

H. Behrens: Anleitung zur mikrochemischen Analyse. (Hamburg, L. Voss.) Pr. 6 Mk.

Das eigenartige Buch sei der Beachtung aller Analytiker bestens empfohlen; besonders ausführlich ist die Untersuchung von Gesteinen und Legirungen besprochen.

K. v. Buchka: Physikalisch-chemische Tabellen der anorganischen Chemie. (Stuttgart, F. Enke.) Pr. 10 Mk.

Diese recht übersichtlich geordneten Tabellen sind besonders zum Gebrauch im Laboratorium bestimmt, eignen sich aber auch sehr gut für den Schreibtisch des Chemikers, sind daher in jeder Beziehung bestens zu empfehlen.

F. W. Dafert: Collecçao dos Trabalhos Agricolas extrahidos dos Relatorios annuals de 1888—1893. (Sao Paulo 1895.)

Der gut ausgestattete Band mit reichem Inhalt gibt ein anschauliches Bild über das landwirthschaftliche Versuchswesen Brasiliens, besonders aber sehr beachtenswerthe Culturversuche.

O. Dammer: Handbuch der chemischen Technologie. 2. Bd. (Stuttgart, F. Enke.) Pr. 20 Mk.

Der vorliegende 2. Band behandelt die Hüttenkunde. Die Besprechung des ganzen Werkes kann erst nach Beendigung desselben erfolgen. Heute möge nur eine falsche Angabe richtig gestellt werden. S. 228 heisst es: „Grätzel selbst verwandte zuerst Chlormagnesium; später schlug Fischer Carnallit vor". — Thatsächlich hat Grätzel seine elektrolytischen Versuche überhaupt erst auf Vorschlag und anfangs unter Mitwirkung Fischer's, und zwar mit Carnallit begonnen (J. 1882, 120; 1884, 158; 1894, 344). — Sonst sind die von Brand bearbeiteten Abschnitte gut.

R. Fresenius: Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 16. Aufl. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Pr. 12 Mk.

Die vorliegende Schlusslieferung bringt besonders die Auffindung der Gifte. Dass die „Analyse" von Fresenius die beste ist, ist so allgemein bekannt, dass jede besondere Empfehlung überflüssig ist; ein analytisches Laboratorium ohne „Fresenius" ist eben nicht denkbar!

A. und H. Frickhinger: Katechismus der Stöchiometrie. 6. Aufl. (München, C. H. Beck.) Pr. 3,50 Mk.

Die erste Auflage dieses Katechismus erschien 1844. Nur diesem Umstande ist es wohl zuzuschreiben, dass die Darstellung so elementar gehalten ist, als wenn er für Anfänger und Gewerbeschulen bestimmt wäre. Für „Studirende der Pharmacie, Medicin und Technik" sind die Erörterungen, wie man einen Bruch bezeichnet, wie man einen gemeinen Bruch in einen Decimalbruch verwandelt u. s. w., geradezu beleidigend. Abgesehen von dieser überflüssigen Weitschweifigkeit kann der Katechismus aber den Studirenden empfohlen werden.

C. Friedheim: Einführung in das Studium der qualitativen chemischen Analyse. (Berlin, C. Habel.)

Verf. hat es unternommen, Rammelsberg's Leitfaden der qualitativen chemischen Analyse völlig umzuarbeiten. Er will dem Streben vieler Studirender, möglichst rasch organisch zu arbeiten, entgegenwirken und die unorganische Chemie wieder mehr zur Geltung zu bringen.

Die Absicht ist zweifellos gut und vorliegende Arbeit scheint wohl geeignet, in diesem Sinne zu wirken; sie sei daher der Beachtung empfohlen.

O. Guttmann: Die Industrie der Explosivstoffe. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Pr. 30 Mk.

Verf. bespricht auf 700 Seiten sehr eingehend die Rohstoffe, das Schwarzpulver, Schiessbaumwolle und andere Nitrocellulosearten, Nitroglycerin, Knallquecksilber, Abfallsäuren, Dynamit u. dgl., rauchloses Pulver, Untersuchung der Sprengstoffe, Sprengstofffabriken. 327 Abbildungen erläutern die musterhafte Beschreibung. Der auf dem Gebiete der Sprengstoffindustrie rühmlichst bekannte Verf. bietet hier ein Werk, welches sich durch Vollständigkeit und Zuverlässigkeit der Angaben auszeichnet und daher die allgemeinste Beachtung verdient.

A. Haller: L'industrie chimique. (Paris, Baillière et fils.) Pr. 5 Fr.

Kurzer Ueberblick über die chemische Industrie mit Angabe der bez. Fabriken.

G. Halphen: L'industrie de la soude. (Paris, Baillière et fils.)

Die verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Sulfat, Soda und Salzsäure werden zweckmässig besprochen; die Elektrolyse wird nicht angegeben.

K. Hoffmann: Reichschemikerkalender für das Jahr 1896. (Leipzig, W. Malende.) Pr. 3,50 Mk.

Verf. will einen dem Reichsmedicinalkalender entsprechenden Reichschemikerkalender liefern. Nach einem Kalender folgen Tabellen, welche etwas sorgfältiger hätten ausgewählt werden können. Für Schwefelsäure ist z. B. nur die alte Tabelle von Otto angeführt. Auch bei den übrigen Säuren hätten die Arbeiten von Lunge berücksichtigt werden müssen. Anerkennenswerth ist die Zusammenstellung der bez. gesetzlichen Bestimmungen.

Völlig neu ist der Versuch eines Verzeichnisses der akademisch gebildeten Chemiker des deutschen Reiches. Dass einige Fehler vorkommen (z. B. Hölzke auf S. 30 u. 40) und sehr viele Namen fehlen, ist erklärlich.

K. W. Jurich: Ueber Gefahren für die Arbeiter in chemischen Fabriken, Unfallverhütungsmittel und Arbeitsbedingungen. (Berlin, R. Gärtner's Verlag.) Pr. 6 Mk.

Vorliegende Arbeit wurde veranlasst durch den englischen Parlamentsbericht von 1893 und gibt dementsprechend eine vergleichende Besprechung englischer und deutscher Industrieverhältnisse.

F. Krafft: Kurzes Lehrbuch der Chemie: Anorganische Chemie. 2. Aufl. (Leipzig, F. Deuticke.) Pr. 9 Mk.

Verf. geht vom Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff aus, weicht dann aber in der Anordnung des Stoffes von den bisher üblichen Uebersichten bedeutend ab, indem z. B. nach Quecksilber das Natrium, Kupfer, Silber u. s. w. behandelt werden, das Kalium aber erst am Schluss des Buches. Ob diese Anordnung dem Studirenden die Uebersicht erleichtert, ist doch fraglich. Abgesehen davon ist aber die Darstellung durchaus lobenswerth, wofür auch der Umstand spricht, dass schon nach 5 Jahren eine neue Auflage erforderlich war.

U. Kreusler: Einführung in die qualitative chemische Analyse. (Bonn, E. Weber's Verlag.)

Die für den ersten Gebrauch im Unterrichtslaboratorium bestimmten Tabellen sind als praktisch bestens zu empfehlen.

G. Lunge: Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige. 2. Bd. Sulfat, Salzsäure, Leblancverfahren. 2. Aufl. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Pr. 30 Mk.

Seit Erscheinen der ersten Auflage dieses ausgezeichneten Werkes sind auf dem Gebiete der Sulfat-, Salzsäure- und Sodaindustrie bedeutende technische Fortschritte gemacht, besonders aber wurden die verschiedenen chemischen Vorgänge — meist vom Verf. selbst — untersucht und klargestellt. Dementsprechend wurde diese neue Auflage so vollständig umgearbeitet und erweitert, dass thatsächlich ein neues Buch vorliegt. Dass es dem heutigen Stande der Wissenschaft und Technik durchaus entspricht, bedarf keiner besonderen Versicherung. Hervorgehoben zu werden verdient noch die grosse Anzahl neuer und guter Abbildungen, von denen viele für Neueinrichtung von Fabriken, aber auch — entsprechend vergrössert — als Wandtafeln für Unterrichtszwecke recht brauchbar sind.

Der vorliegende Band ist daher in jeder Beziehung empfehlenswerth. Mit fast noch grösserem Interesse kann man dem Schlussband, welcher das Ammoniaksodaverfahren, die Elektrolyse und die Industrie des Chlores bringen wird, entgegensehen.

L. Medicus: Kurze Anleitung zur Maassanalyse. Mit specieller Berücksichtigung der Vorschriften des Arzneibuches. (Tübingen, H. Laupp'sche Buchhandlung.)

Die vorliegende Neuauflage, welche merkwürdiger Weise als „5. und 6. Auflage" bezeichnet wird, entspricht seinem Zwecke sehr gut und kann besonders Studirenden empfohlen werden.

Victor Meyer: Probleme der Atomistik. (Heidelberg, C. Winter.) Pr. 1 Mk.

In glänzender Sprache behandelt dieser Vortrag Aufgaben dieses Theiles der theoretischen Chemie. Es sollte kein Chemiker versäumen, diese glänzende Rede zu lesen.

S. J. von Romocki: Geschichte der Explosivstoffe. (Berlin, R. Oppenheim.)

Der vorliegende 1. Band bringt eine sehr gute Geschichte der Sprengstoffchemie, der Sprengtechnik und des Torpedowesens bis zum Beginn der neuesten Zeit. Die fleissige Arbeit kann in jeder Beziehung empfohlen werden.

H. E. Roscoe und A. Classen: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 3. Aufl. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) I. II. Pr. 11 Mk.

Die vorliegende 2. Abtheilung bringt den Schluss des 1. Bandes dieses empfehlenswerthen Buches.

F. Sachs: Congrès international de chimie appliquée, organisé par l'Association belge des Chimistes. (Brüssel, G. Deprez.)

Der umfassende Bericht über die Versammlung vom 4. bis 11. August 1894 sei der Beachtung bestens empfohlen.

F. W. Schmidt: Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. (München, E. Wolff.) Pr. 4,50 Mk.

Als Repetitorium für Chemiker, Mediciner und Pharmaceuten geeignet.

L. Schucht: Die Fabrikation des Superphosphates und Thomasmehls. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Pr. 7,50 Mk.

Nach kurzer theoretischer Einleitung beschreibt der Verf. sehr eingehend die Herstellung des Superphosphates, Kostenberechnungen u. dgl., schliesslich die Untersuchung der Düngemittel. Die wichtigste Literatur ist überall angegeben, was lobend zu bemerken ist. Das ganze Buch ist aus der Praxis für die Praxis geschrieben und kann daher nur empfohlen werden.

K. Seubert: Einleitung in das Studium der Chemie von Ira Remsen. 2. Aufl. (Tübingen, H. Laupp'sche Buchhandlung.) Pr. 6 Mk.

Die vorliegende deutsche Ausgabe des Remsen'schen Buches ist Anfängern in der Chemie und auch deren Lehrern bestens zu empfehlen; es gibt kaum ein zweites Buch, in dem die Anfangsgründe der Chemie so anschaulich dargelegt werden.

A. Smolka: Lehrbuch der anorganischen Chemie für gewerbliche Lehranstalten. (Leipzig, F. Deuticke.) Pr. 5 Mk.

Das Buch ist für den Unterricht an gewerblichen Lehranstalten wohl geeignet.

A. Welter: Die tiefen Temperaturen. (Crefeld, J. Greven.)

Verf. beschreibt eingehend die künstliche Erzeugung tiefer Temperaturen, ihre Einwirkung auf Thiere, Pflanzen, Mikroorganismen, chemische Processe, physikalische Vorgänge u. s. w., sowie kurz ihre Anwendung in der Industrie.

Statistik.

Gewinnung von Salzen in Deutschland (einschliessl. Luxemburg) im Jahre 1894:

Arten der Erzeugnisse	Menge der Gewinnung in Tonnen	Werth der Gewinnung in 1000 Mk.	Durchschnittswerth für die Tonne Mark
Bergmännisch:			
Steinsalz	734 937	3 140	4,27
Kainit	729 524	10 313	14,19
Andere Kalisalze	917 049	11 970	13,05
Aus wässeriger Lösung:			
Kochsalz (Chlornatrium)	522 590	14 299	27,36
Chlorkalium	149 775	18 888	126,11
Chlormagnesium	17 422	204	11,69
Glaubersalz	71 929	1 693	23,54
Schwefelsaures Kali	23 281	3 835	164,73
Schwefelsaure Kalimagnesia	14 156	1 099	77,62
Schwefelsaure Magnesia	28 628	355	12,41
Schwefelsaure Thonerde	26 804	1 921	71,66
Alaun	3 914	428	109,44

Einfuhr und Ausfuhr Deutschlands an chemischen Fabrikaten im Jahre 1894:

	Einfuhr		Ausfuhr	
	Mengen hk	Werth in 1000 Mk.	Mengen hk	Werth in 1000 Mk.
Brom	—	—	490	184
Phosphor	2 037	856	561	244
Arsenik	17	1	454	32
Aetzkali	2 959	148	1 463	79
Aetznatron	3 232	65	65 528	1 474
Bleiglätte	13 882	326	27 323	683
Schwefelkohlenstoff	634	16	1 058	28
Salzsäure	35 611	196	105 774	582
Schwefelsäure	90 191	631	199 535	1 397
Salpetersäure	4 376	114	4 424	124
Arsenige Säure	4 765	138	9 221	249
Kohlensäure	48	1	19 111	382
Benzoësäure	15	14	400	164
Weinsteinsäure	315	60	11 617	2 323

	Einfuhr		Ausfuhr	
	Mengen hk	Werth in 1000 Mk.	Mengen hk	Werth in 1000 Mk.
Citronensäure; Citronensaft	1 735	372	742	202
Oxalsäure; oxalsaures Kali	177	11	19 721	1 144
Salicylsäure u. salicylsaures Natron	71	57	3 155	2 524
Gerbsäure	325	13	5 101	1 224
Potasche	22 955	826	121 052	4 721
Soda, rohe; auch krystallisirte	3 180	19	16 641	108
Soda, calcinirte	7 532	68	335 562	3 523
Natron, doppeltkohlensaures	2 612	30	2 942	74
Ammoniak, kohlensaures	13 551	881	18 050	993
Chlorkalium	4 782	69	939 130	13 477
Bromkalium und andere Brompräparate	34	11	2 159	733
Jod	4 307	11 414	127	349
Jodkalium u. andere Jodpräparate	242	581	1 073	2 897
Chlorsaures Kali und Natron	6 613	727	9 559	1 051
Schwefelkalium u. Schwefelnatrium	475	7	12 745	255
Kali, schwefelsaures	13 064	144	253 569	3 423
Natron, schwefelsaures	6 554	20	365 219	1 096
Ammoniak, schwefelsaures	366 317	9 525	3 315	86
Natron, unterschwefligsaures	1 384	15	17 147	189
Kalisalpeter	11 346	454	132 126	5 285
Borax und Borsäure	23 213	1 091	17 411	958
Wasserglas	1 564	13	51 075	409
Cyankalium	6	2	10 475	3 352
Blutlaugensalz	305	55	1 778	338
Natron, blausaures	16	2	1 524	229
Chlorcalcium	523	3	8 169	49
Barytsalze	12 335	197	31 838	860
Chlorkalk	13 800	207	35 578	569
Strontianpräparate	10 654	320	1 168	58
Alaun; Thonerde	4 253	47	175 225	1 752
Magnesia	696	35	1 444	75
Chlormagnesium	164	1	129 922	520
Zinkvitriol	851	9	4 319	52
Manganpräparate	32	3	3 450	397
Eisenalaun; Eisenbeizen	11 166	134	6 923	83
Eisenvitriol	3 818	11	40 134	120
Chromalaun	43	1	8 064	137
Chromsaures Kali	2 904	238	5 496	451
Chromsaures Natron	541	37	22 587	1 536
Zinnpräparate, Zinnsäuresalze	1 207	115	2 171	217
Brechweinstein	1 733	225	4 348	565
Kupfervitriol	6 788	210	20 236	627
Bleizucker und Bleiessig	195	9	17 022	800
Kalk, künstlicher kohlensaurer	58 359	1 050	10 665	192
Chemische Fabrikate, nicht bes. genannt	29 854	4 478	106 358	26 590
Drogerie- und Apothekerwaaren	—	—	1 534	405
Aether	275	28	3 027	212
Chloroform	16	5	613	123
Fuselöle	21	0	1 208	27
Wachholderöl, Rosmarinöl	228	69	80	32

	Einfuhr		Ausfuhr	
	Mengen hk	Werth in 1000 Mk.	Mengen hk	Werth in 1000 Mk.
Aetherische Oele, nicht bes. genannt	3 257	4 933	2 440	2 928
Alkaloide und deren Salze . . .	214	2 889	509	4 581
Chinin, Chininsalze	41	148	1 395	5 022
Mineralwasser	57 697	1 616	329 647	6 263
Seife in Täfelchen	1 207	217	15 568	2 335
Terpentin, Harzöl; Campheröl .	164 261	6 823	15 320	689
Lacke, Lackfirnisse	7 139	1 785	6 430	1 061
Dextrin; Kleber	2 643	106	73 596	1 645
Albumin; frisches Eiweiss . . .	1 960	784	1 662	416
Gelatine	569	108	5 840	1 226
Leim; auch Leimgallerte . . .	22 129	1 217	39 464	2 762
Schiesspulver	262	37	22 654	3 172
Sprengstoffe oder Sprengmittel .	462	74	33 632	5 381
Artilleriezündungen; Patronen; Zündhütchen	863	147	33 317	8 996
Zündhölzer und Zündkerzen . .	2 683	148	22 393	1 030
Zündwaaren, nicht bes. genannt .	508	41	7 083	815
Pech, ausser Asphalt	299 976	4 200	77 120	1 234
Theer	341 803	1 538	153 510	691
Holzgeist	14 346	1 291	7 449	745
Steinkohlentheeröle, leichte . .	58 091	2 905	16 285	651
" schwere . .	11 714	234	48 159	963
Anthracen	32 988	2 639	10	1
Naphtalin	31 119	373	2 919	44
Anilinöl, Anilinsalze	4 023	422	63 176	6 633
Carbolsäure	23 497	1 316	9 261	486
Blei- u. Farbenstifte; Pastellfarben	1 262	202	10 479	3 144
Maler- und Waschfarben; Tusche	850	89	13 831	1 660
Kreide, geschlämmte	94 690	189	44 478	89
Bleiweiss	6 463	171	139 896	3 847
Zinkweiss und Zinkgrau . . .	25 127	804	144 372	4 331
Barytweiss	337	4	6 857	82
Ultramarin	465	33	40 979	2 295
Berlinerblau	1 367	109	7 142	1 428
Kupferfarben	351	49	4 619	554
Arsenikverbindungen	71	3	4 925	217
Eisenoxyd, Eisenmennige . . .	18 394	221	9 304	121
Goldpräparate	2,68	123	54,56	2 510
Zinnober	79	32	2 930	1 260
Mennige	4 122	99	55 257	1 381
Russ und Russbutten	2 786	222	11 298	678
Buchdruckerschwärze	271	30	9 774	929
Catechu	59 692	2 507	12 800	563
Indigo	15 072	18 086	6 066	7 583
Indigocarmin	273	68	514	154
Orseille, Orseilleextract, Persio, Lackmus	2 028	162	2 260	350
Farbholzextracte	46 535	3 816	13 438	1 169
Alizarin	295	43	77 346	11 215
Pikrinsäure	10	2	425	81
Anilin- und andere Theerfarbstoffe	7 405	3 184	123 681	53 183
Lackfarben	61	15	4 560	319

Der Gesammtwerth der im J. 1894 in Deutschland eingeführten chemischen Rohstoffe betrug 164613000 Mk., der ausgeführten 35822000 Mk., der eingeführten Fabrikate 106871000 Mk., während für 268792000 Mk. chemische Fabrikate ausgeführt wurden (vgl. Chem. Ind. 1895, 394 u. 488).

Die Salinen Bayerns lieferten im J. 1894 42183 t Kochsalz, davon Rosenheim allein 20606 t.

Stein-, Sud- und Seesalz-Production europäischer und aussereuropäischer Staaten und Ländergebiete nach einer Zusammenstellung des französischen Ministeriums:

Staaten und Gebiete	Productions-jahr	Production t
Grossbritannien und Irland	1893	1 955 000
Vereinigte Staaten	1893	1 522 000
Russland	1892	1 362 000
Frankreich	1893	1 114 000
Indien und engl. Besitzungen in Asien	1892	915 000
Kleinere deutsche Staaten	1893	605 000
Preussen *)	1893	527 000
Italien	1893	423 000
Oesterreich	1893	312 000
Spanien	1893	169 000
Ungarn	1892	164 000
Bayern	1893	42 000
Canada	1892	41 300
Algerien	1893	19 000
Griechenland	1893	18 300
Australien	1892	6 500
Kapland und engl. Besitzungen in Afrika	1892	100
		9 195 000

*) Vgl. dagegen S. 413; die Unterscheidung „kleinere deutsche Staaten" und „Preussen" ist übrigens eigenthümlich.

Schwefelproduction Italiens betrug:

	Gesammt-production Italiens	Davon in Sicilien	Ausfuhr	Werth für 1 t
1860	157 599 t	150 000 t	—	120 Lire
1865	171 587	162 905	138 232 t	113
1870	203 874	180 199	172 757	121
1875	207 420	173 423	215 144	142
1880	359 663	312 921	287 149	100
1885	425 547	377 194	289 257	83
1890	369 239	328 024	328 708	77
1891	395 528	347 568	269 376	113
1892	418 535	374 359	291 081	95
1893	417 671	374 840	310 867	72

V. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; organisch.

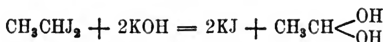
Alkoholpräparate.

Zur Herstellung von Alkohol aus Calciumcarbid leitet N. Caro (Chem. Ind. 1895, 226) Acetylen durch Jodwasserstoffsäure. Beim Kochen des so erhaltenen Acetylendijodids mit concentrirter Kalilauge tritt zum Theil eine Rückwandlung zu Acetylen ein, zum Theil aber verläuft die Reaction so, dass sich Aethylalkohol und essigsaures Kalium bilden:

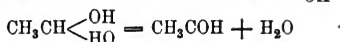


$$CH_3CHJ_2 + 2KOH = 2KJ + 2H_2O + \underset{\text{Acetylen}}{CH = CH}$$

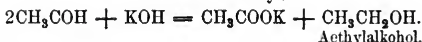
und



$$CH_3CHJ_2 + 2KOH = 2KJ + CH_3CH{<}^{OH}_{OH}$$



$$CH_3CH{<}^{OH}_{HO} = \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3COH} + H_2O$$



$$2CH_3COH + KOH = CH_3COOK + \underset{\text{Aethylalkohol.}}{CH_3CH_2OH.}$$

Verseift man das Dijodid anstatt mit Kalilauge mit feuchtem Silberoxyd, so tritt nur eine ganz geringe Entwickelung von Acetylen ein; es bilden sich, nach dem Kochen mit Kalilauge, fast 90 Proc. Alkohol und essigsaures Kalium. Die Verseifung gelingt auch durch Wasser, wenn man das Dijodid mit demselben im Rohr auf 140 bis 150° erhitzt. Man erhält dann ein Gemisch von Acetaldehyd, Jodwasserstoffsäure, Jodäthyl und unverändertem Dijodid. Die Bildung des Aldehyds verläuft dann nach der Gleichung:



$$CH_3CHJ_2 + H_2O = 2HJ + CH_3CHO.$$

Durch Reduction des Aldehyds erhielt man sodann den Alkohol.

Zur Reinigung des Aethylalkohols von zugesetztem rohem Holzgeist verwendet Cari-Mantrand (C. r. 120, 1063) die Löslichkeit der Verunreinigungen des rohen Holzgeistes (Methylacetat, Methylacetal, Aldehyd, Methylamin, Phenol) in Tetrachlorkohlenstoff und

die Trennung des Acetons und des Methylalkohols von dem Aethylalkohol durch Destillation bei Gegenwart von gelösten Chloralkalien. Man erhält so aus mit rohem Holzgeist denaturirtem Alkohol leicht reinen Aethylalkohol; der benutzte Tetrachlorkohlenstoff kann nach dem Durchschütteln mit conc. Schwefelsäure und mit Wasser wieder benutzt werden. Die Denaturirung des Alkohols mit Holzgeist ist demnach sehr unsicher.

Zur Kenntniss des Aethers. Um nach Lassar-Cohn (Lieb. Ann. 284, 226) Aether qualitativ und quantitativ auf seinen Alkoholgehalt zu prüfen, kann man ihn mit Wasser ausschütteln, den Aether abdestilliren und den im Wasser gelösten Alkohol durch Oxydation mit Schwefelsäure und wenig Braunstein in Aldehyd überführen, dessen abdestillirte wässerige Lösung mit Nessler'schem Reagens einen rothen Niederschlag von Aldehydquecksilber gibt. In dieser Weise untersucht, gab jeder Aether die Aldehydreaction. Eine Rückbildung von Aether in Alkohol glaubt Lassar-Cohn aus dem Grunde nicht annehmen zu können, weil die Reaction erst bei längerem Kochen bei 100°, bei welcher Temperatur aller Aether vertrieben sein muss, eintritt. Zur möglichst vollständigen Reinigung des Handelsäthers wurde derselbe zur Entfernung des Vinylalkohols mit alkalischer Quecksilberlösung, welche nach und nach während eines Zeitraumes von 5 Tagen eingetragen wurde, durchgeschüttelt. Der so behandelte Aether gibt erst nach der Oxydationsmethode untersucht eine reichliche Fällung mit Nessler's Reagens. Auch die Behandlung des Aethers mit flüssigem Kaliumnatriumamalgam vermochte anscheinend nicht allen Alkohol zu binden. Es wurde auch versucht, den in dem Aether enthaltenen Alkohol durch Oxydation in Aldehyd bez. Säure überzuführen und diese durch Phenylhydrazin zu binden. Nach der Oxydationsmethode untersucht, wurde wieder nach wenigen Minuten ein rother Niederschlag erhalten. Zur quantitativen Bestimmung des Aldehyds wurde der wässerige Auszug des Aethers bei 60° im Wasserstoffstrom erwärmt, um so auch die letzten Spuren desselben zu entfernen. Dann wurde in bekannter Weise oxydirt und das während 10 Minuten langen Kochens übergehende Destillat in 10 cc $^1/_{100}$-Normaljodlösung aufgefangen. Nach dem Durchschütteln mit 10 cc Normalkali wurde das nicht zur Jodoformbildung verwendete Jod durch Salzsäure frei gemacht und zurücktitrirt. Zwei in dieser Weise untersuchte Aetherproben gaben dabei nahezu übereinstimmend einen Gehalt von 0,001012 Proc. Aldehyd.

Herstellung von Aceton. A. Bauschlicher (D. R. P. Nr. 81 914) hat gefunden, dass die trockene Destillation von Erdalkalien in Form von Hydrat enthaltenden essigsauren Salzen (in der Weise hergestellt, dass man eine Lösung neutraler essigsaurer Salze, insbesondere von holzessigsaurem Kalk, mit den Hydraten der alkalischen Erden bezw. Magnesiahydrat versetzt und zur Trockne bringt) ein sehr leicht zu reinigendes Rohaceton liefert, welches nur wenig Zersetzungsproducte enthält, eine sehr geringe Menge von ölartigen Nebenproducten erzeugt

und somit eine sehr hohe Ausbeute an chemisch reinem Aceton ergibt. Nach seinen Angaben bilden die Theersäuren der in wässeriger Lösung befindlichen Acetate, z. B. des holzessigsauren Kalkes, mit den zugesetzten Hydraten der alkalischen Erden bezw. Magnesia chemische Doppelverbindungen, welche getrocknet bei der nachfolgenden trockenen Destillation nur wenig Zersetzungsproducte und in dem Aceton gelöste Verunreinigungen sowie ölartige Nebenproducte ergeben, im Vergleich mit dem Verhalten der neutralen holzessigsauren Salze bei trockener Destillation.

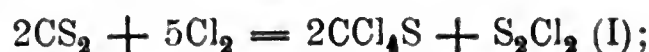
Darstellung des Acetons. E. R. Squibb (J. Amer. 17, 187) leitet zur Darstellung des Acetons Essigsäure durch eine leere oder mit Bimstein, Baryumcarbonat o. dgl. gefüllte erhitzte Röhre. Da aber die Ausbeute an Aceton beim Durchleiten der Essigsäure durch eine festliegende Röhre wegen der ungleichmässigen Erwärmung eine verhältnissmässig geringe war, suchte er dieselbe dadurch zu erhöhen, dass er zur Erzielung einer gleichmässigen Temperatur rotirende Röhren anwandte: 36 cm lange und 12,7 cm dicke Eisenröhren waren an beiden Enden mit Verengerungen versehen, vermittels welcher sie auf einem Lager ruhten. Durch die Enden des Rohres waren kleinere Röhren geführt, welche luftdicht schlossen, ohne die drehende Bewegung des Rohres zu verhindern. Durch die eine Röhre wurden die Essigsäuredämpfe eingeleitet, durch die andere wurden die gebildeten Gase in Kühlgefässe abgeführt. Zur Vergrösserung der Oberfläche und zur besseren Mischung der Gase wurde die Röhre mit Drahtnetzrollen und Glaswolle beschickt. Während des Erhitzens drehte sich das Rohr 3 bis 6 Mal in der Minute. Beim Durchleiten der Dämpfe von 60proc. Essigsäure wurde eine Ausbeute von etwa 18 Proc. erhalten. Wesentlich günstiger gestalteten sich die Verhältnisse, wenn die Röhre mit Bimstein, Baryumcarbonat oder einer Mischung beider gefüllt wurde, wobei bis zu 60 Proc. der theoretischen Menge Aceton erhalten wurden. Auch Baryumacetat wurde in der Röhre der Destillation unterworfen und lieferte ebenfalls eine Ausbeute von 60 Proc. Leitete man durch das in der Röhre hinterbleibende Baryumcarbonat Essigsäure, so konnte die Ausbeute an Aceton sogar bis auf etwa 80 Proc. gesteigert werden. Die Destillate enthielten nur wenig unzersetzbare Essigsäure.

Einwirkung des Magnesiums auf die Dämpfe von Alkoholen und eine neue Darstellungsweise des Allylens. E. H. Keiser und M. B. Breed (Chem. N. 71, 118) untersuchten das Verhalten von Alkoholen gegen Magnesium bei hohen Temperaturen und fanden, dass die dabei gebildeten Producte wesentlich verschieden sind von den aus Alkohol und Zinkstaub bei höherer Temperatur gewonnenen Stoffen, welche von W. Jahn (Monat. Chem. 1880, 378 u. 675) näher untersucht worden sind. Während beispielsweise die Einwirkung von Zinkstaub auf Aethylalkohol im Wesentlichen bei niederer Temperatur Aethylen und Wasserstoff, bei höherer Temperatur Methan, Wasserstoff, Kohlenoxyd und eine Spur von Acetylen liefert, wird bei Anwendung

von Magnesium fast gar kein Kohlenoxyd, aber ziemlich reichlich Acetylen und zumal Allylen gebildet, welch letzteres sich in dem Magnesiumrückstande findet und beim Behandeln desselben mit Säuren oder mit Wasser unter Zusatz einer Spur von Ammoniumchlorid in reichlichen Mengen frei wird (Z. angew. 1895, 200).

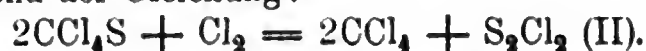
Kritische Temperatur als Kennzeichen der Reinheit empfiehlt Altschul (Ph. Centrh. 1895, 12). Die kritischen Temperaturen der reinen Verbindungen waren: Chloroform Pictet 258,8°, Chloräthyl 181° und 201°. Bei Chloroform, dem einige Tropfen Alkohol zugegeben waren, sank die kritische Temperatur bis zu 255°, eine Differenz von 3,8°, während der Siedepunkt nur eine Aenderung von 0,1 bis 0,2 gezeigt hat. Bei Chloräthyl stieg die Temperatur um 6°, der Siedepunkt nur um 1,6°. Bei Pental war in der kritischen Temperatur ein Unterschied von 1,5°, im Siedepunkt kein Unterschied zu bemerken. — Bei der Bestimmung der kritischen Temperatur von Chloroform hat sich gezeigt, dass Chloroform ohne Alkohol, wenn es von der Luft abgeschlossen ist, bei den in Frage kommenden niedrigen Temperaturen viel haltbarer ist als solches mit Alkohol.

Darstellung von Trichlormethylschwefelchlorid unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefelchlorid. Nach P. Klason (D. R. P. Nr. 83 124) treten die bei der Darstellung von Tetrachlorkohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Chlorüberträgern sich bildenden isolirbaren Zwischenproducte in grösster Menge bei Anwendung von Jod auf und bestehen aus sogen. Kohlenschwefelchloriden, insbesondere aus Trichlormethylschwefelchlorid (Perchlormethylmercaptan) [Berichte 1887, 2376]. Die zur Darstellung dieses Zwischenproductes erforderliche Chlormenge entspricht der Gleichung:



$$2CS_2 + 5Cl_2 = 2CCl_4S + S_2Cl_2 \text{ (I)};$$

es tritt also die Hälfte des Schwefels von dem angewendeten Schwefelkohlenstoff in der Form von Schwefelchlorür aus. Da letzteres fast den gleichen Siedepunkt (138°) wie das dabei entstehende Trichlormethylschwefelchlorid (146°) besitzt, so ist eine Trennung beider durch Destillation nicht ausführbar. Man musste daher bei der bisherigen Darstellung des Trichlormethylschwefelchlorids auf die gleichzeitige Gewinnung des technisch werthvollen Chlorschwefels verzichten, indem man letzteren durch Wasserzusatz zerstörte und das zurückbleibende Trichlormethylschwefelchlorid mit Wasserdampf übertrieb. — Es ist ferner bekannt, dass bei fortgesetztem Chloriren in Gegenwart von Jod das Trichlormethylschwefelchlorid unmittelbar in Tetrachlorkohlenstoff übergeht, entsprechend der Gleichung:



$$2CCl_4S + Cl_2 = 2CCl_4 + S_2Cl_2 \text{ (II)}.$$

Das vorliegende Verfahren beruht nun auf der Beobachtung, dass bei fernerem Einleiten von 1 Mol. Chlor in das erwähnte jodhaltige Reactionsgemisch von Trichlormethylschwefelchlorid und Schwefelchlorür zunächst letzteres in seine höhere und erheblich flüchtigere Chlorstufe,

nämlich in das Schwefelchlorid, SCl_2, übergeführt wird, ehe die Bildung des Tetrachlorkohlenstoffs eintritt. Hierdurch wird eine scharfe Trennung der Reactionsproducte durch Destillation und besonders durch fractionirte Destillation bei vermindertem Druck, mithin also auch eine rationelle Ausgestaltung des bisherigen Verfahrens durch gleichzeitige Gewinnung von Chlorschwefel ermöglicht:



$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4S + SCl_2 \text{ (III).}$$

In ein cylindrisches Gefäss von verbleitem Eisen, welches von aussen und von innen gut gekühlt werden kann, gibt man 50 k Schwefelkohlenstoff, versetzt mit etwa 50 g Jod und leitet die der obigen Gleichung (III) entsprechende Menge trockenen Chlors ein. Während des Chloreinleitens wird durch einen Strom kalten Wassers oder Eiswassers das Reactionsgemisch so stark gekühlt, dass es sich über gewöhnliche Raumestemperatur nicht erwärmt. Das Chlorgas wird, gute Kühlung vorausgesetzt, quantitativ absorbirt. Als Reactionsproducte hat man nun Trichlormethylschwefelchlorid und Schwefelchlorid, die in oben angedeuteter Weise nach bekannten Methoden im Vacuum von einander getrennt werden. Das Destillationsgefäss trägt zweckmässig eine gläserne Colonne. So lange nun Schwefelchlorid übergeht, was bei einem Druck von 100 mm bei etwa 35° stattfindet, sind die Dämpfe in der Colonne braun; schlägt die Farbe in hellgelb über, so beginnt das Trichlormethylschwefelchlorid zu destilliren. Man hat nun im Destillat das braune Schwefelchlorid mit den übergegangenen geringen Mengen Jod, im Rückstand nahezu reines Trichlormethylschwefelchlorid, das man nun durch weitere Destillation unter gewöhnlichem oder besser vermindertem Druck (Siedepunkt 90° bei 100 mm) nochmals reinigen oder auch für manche Zwecke, so z. B. zur Darstellung von Thiophosgen, ohne Weiteres benutzen kann.

Organische Säuren (einschl. Cyanverbindungen).

Zur Beseitigung der Essigälchen beschickt Van dem Bosche (Bull. Belg. 1895, 2) ein Fass mit dem frisch bereiteten Essig, bedeckt den Essig mit einer etwa 10 cm hohen Schicht Mineralöl, so dass eine Vermischung möglichst vermieden wird. Hierauf lässt man von unten weiteren Essig zutreten, bis das Fass vollständig gefüllt ist. Die Essigälchen steigen nach oben und vergiften sich an dem Oele, nach Verlauf von 2 Tagen sollen sie sämmtlich vernichtet sein.

Thioessigsäure empfiehlt R. Schiff (Ber. deutsch. 1895, 1204) für gerichtlich-chemische Analysen. 1 Th. gepulvertes Phosphorpentasulfid wird mit 0,5 Th. Glasscherben und mit 1 Th. Eisessig gemischt und die Masse in einem Glasgefässe, das mit Thermometer und absteigendem Kühler versehen ist, auf dem Drahtnetze mit der leuchtenden Flamme angewärmt. Die Reaction beginnt alsbald ohne irgendwie beunruhigendes Anschwellen und ist mittels der Flamme sehr leicht zu reguliren. Wenn die Temperatur der Dämpfe auf etwa 103° gestiegen ist, bricht man die Operation ab. Das gelbe Product wird nochmals rectificirt

und das zwischen etwa 92 und 97° Uebergehende als reine Thioessigsäure entweder frei als 6proc. wässerige Lösung oder als Salz in 30proc., schwach ammoniakalischer Lösung in Anwendung gebracht. Man erhält so fast $^1/_3$ des Gewichts der angewandten Essigsäure an reiner Thiosäure. In einem etwa 2 *l* fassenden Gefässe wendet man gewöhnlich zu jeder Operation 300 g Phosphorpentasulfid, 150 g Scherben, 300 g Eisessig an und erzielt stets 97 bis 100 g rectificirte Thiosäure. Diese Menge, deren Darstellung keine Stunde in Anspruch nimmt, in 300 cc Thioacetatlösung umgewandelt, ist für mehr als 150 gewöhnlicher qualitativer Analysen im Laboratorium weitaus genügend.

Mitteleuropäische Galläpfel bespricht F. Koch (Arch. Pharm. 233, 48).

Zur Bestimmung der Gerbsäuren lässt sie A. Girard (C. r. 120, 358) durch Darmsaiten aufnehmen, welche vorher durch Benzol und Wasser gereinigt waren, und bestimmt die Gewichtszunahme der Saiten.

Citronensäure entsteht aus Rohrzucker nach T. L. Phipsom (Chem. N. 71, 296) durch Zusatz von Kaliumpermanganat schon in der Kälte. Unter Anwendung sehr beträchtlicher Mengen Kaliumpermanganat entsteht auch Oxalsäure.

Darstellung von Oxalsäure. Das Verfahren von Capitaine & Hertlings (D. R. P. Nr. 84 230) zur Darstellung von Oxalsäure aus Sägemehl oder anderen cellulosehaltigen Stoffen besteht darin, dass Natronlauge von 1,35 spec. Gew. mit Sägemehl und Kohlenwasserstoffen bei 200° zusammengeschmolzen wird, und zwar in dem Verhältniss, dass auf 40 Th. Natronhydrat 20 Th. Sägemehl und 1,5 Th. schwere Kohlenwasserstoffe, wie Maschinenöl oder Vaseline u. dgl., kommen. Durch den Zusatz der letzteren beginnt schon unter 200° ein ruhiges Schmelzen, indem dieselben entweichen. Eine stürmische Wasserstoffentwickelung mit Temperaturerhöhung, wie sie ohne Zusatz von Kohlenwasserstoffen eintritt, ist somit ausgeschlossen. Das Schmelzen wird fortgesetzt, bis bei 200° keine Kohlenwasserstoffe mehr entweichen, auch selbst nicht bei Zuführung von Wasser oder Wasserdampf. Die Masse wird bald fest und wird dann noch mehrere Male unter 200° mit Wasser oder Wasserdampf behandelt, bis sie eine helle Farbe angenommen hat. Sie enthält dann 42 bis 43 Proc. Oxalsäure, oder auf 100 Th. Sägemehl sind 140 Th. Oxalsäure erhalten worden. Die Auflösung der Schmelze enthält daher keine Humussubstanzen mehr und der aus ihr dargestellte oxalsaure Kalk ist reinweiss. Derselbe, mit Schwefelsäure zersetzt, gibt Oxalsäure, die nicht mehr umkrystallisirt zu werden braucht. Die Laugen selbst können nach der Concentration direct für den Process wieder benutzt werden.

Cyangewinnung. H. Aitken (D. R. P. Nr. 84 078) empfiehlt zur Darstellung von Cyan und Cyanverbindungen bei solchen Processen, bei welchen, wie z. B. bei der Darstellung von Eisen, von Leuchtgas u. s. w., kohlenhaltiges Material oder solche Stoffe, welche Ammoniak,

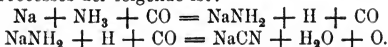
Stickstoff oder deren Verbindungen enthalten, erhitzt werden, einen Doppelschachtofen. (Z. angew. 1895 *724).

Zur Darstellung der Cyanide der Alkali- bez. Erdalkalimetalle werden nach J. F. *Hornig* (D. R. P. Nr. 81769) die Dämpfe dieser Metalle in einem von der Gewinnungsstelle getrennten Raum mit Kohlenstoff und Stickstoff bez. Kohlenstoff und Stickstoffverbindungen in Reaction gebracht. Das Verfahren wird mit der elektrolytischen Gewinnung der Alkalimetalle direct verbunden, in der Weise, dass zu den aus dem elektrolytischen, hoch erhitzten Ofen (u. A. durch eingeleiteten Wasserstoff begünstigt) überdestillirenden Metallen in geschlossenem Raume bei entsprechender Temperatur Kohlenstoff und Stickstoff zugeführt werden. Das entstandene Cyanmetall wird in einem sich anschliessenden Raum oder einer auf der Schmelztemperatur des Cyanids gehaltenen Retorte aufgefangen, condensirt und nach Erforderniss abgelassen. Kohlenstoff und Stickstoff werden vor der Vereinigung mit dem Metall in dem zur Cyanbildung annähernd richtigen Verhältniss gemischt, ersterer in Form von CO oder CO_2 oder C_xH_x oder feinem Kohlenstaub, letzterer als Ammoniak oder atmosphärischer Stickstoff. Das Gemisch von Kohlenstoff und Stickstoff kann, um einen Ueberschuss an Metall sicher zu verhüten, stets in geringem Ueberschuss vorhanden sein. — Anstatt des *elektrolytischen* Ofens kann man auch den bekannten Glühofen anwenden, in welchem z. B. Potasche mit Kohle geglüht wird, und die abgehenden Metalldämpfe in derselben Weise, wie oben beschrieben, mittels Kohlenstoff und Stickstoff oder deren Verbindungen in Cyanide umwandeln. — Bei Verwendung von Natrium, Stickstoff und Kohlenwasserstoff findet die Reaction nach folgender Gleichung statt:



$$Na + N + C_xH_x = NaCN + C_{x-1}H_x,$$

während bei Benutzung von Natrium, Ammoniak und Kohlenoxyd der Verlauf des Processes der folgende ist:

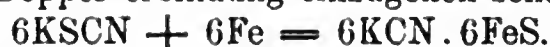


$$Na + NH_3 + CO = NaNH_2 + H + CO$$
$$NaNH_2 + H + CO = NaCN + H_2O + O.$$

Cyan- bez. Ferrocyanalkalien erhält die Chemische Fabriks-Act.-Ges. (D. R. P. Nr. 81237) aus Carbazolkalium. Als Rohmaterial für die Darstellung des Cyankalium dient Carbazol oder die carbazolhaltigen Anthracenrückstände, wie sie beim Anreichern des Rohanthracens nach den verschiedenen Verfahren mittels Benzol, Schwefligsäure oder Pyridin gewonnen werden. Das Carbazol oder die erwähnten Rückstände werden mit entsprechenden, auf den Carbazolgehalt zu berechnenden Mengen Kali oder Natron in Substanz oder, in wenig Wasser gelöst, in einem mit Rührwerk versehenen gusseisernen Kessel erhitzt und unter langsamer Steigerung der Temperatur auf 260 bis 280° bezw., wenn Natron in Anwendung genommen war, auf 320 bis 340° erhitzt und einige Zeit bei dieser Temperatur erhalten. Das entstandene Carbazolkalium oder -natrium hat sich dann gut abgesetzt, so dass es leicht von den sonstigen in dem zur Anwendung gelangten Carbazol bezw. den Anthracenrückständen enthalten gewesenen Verunreinigungen getrennt werden kann.

— Das so erhaltene Carbazolsalz wird nun für sich oder unter Zusatz gewisser Mengen Potasche, Soda oder Aetzkali, dem noch die nöthige Menge Eisenpulver zuzufügen ist, wenn Blutlaugensalz gewonnen werden soll, in geeigneten Gefässen langsam zur hellen Rothgluth erhitzt und hier längere Zeit erhalten. Die erhaltene Schmelze wird dann in üblicher Weise ausgelaugt und die Lauge auf Cyankalium bezw. Blutlaugensalz verarbeitet. — Zum Erhalten von Carbazolkalium werden beispielsweise 200 k eines etwa 40 Proc. Carbazol enthaltenden Anthracenrückstandes, wie derselbe bei der Anreicherung des Rohanthracens leicht erhältlich ist, mit 30 k käuflichem Kalihydrat zusammen in einem mit Rührwerk versehenen Kessel unter stetem Umrühren erhitzt, bis die Temperatur von 260 bis 280° erreicht und das bei der Reaction entstehende Wasser abdestillirt ist, was in der Regel nach etwa 3 Stunden eingetreten ist. Die Schmelze wird dann noch kurze Zeit der Ruhe überlassen, in geeignete Formen abgelassen und der Carbazolkaliumkuchen nach dem Erkalten von der darüber stehenden Schicht fester Anthracenkohlenwasserstoffe getrennt. Das so erhaltene rohe Carbazolkalium wird in Stücke geschlagen und in einen ähnlichen Schmelzapparat eingetragen, unter langsamer Steigerung der Temperatur bis auf helle Rothglut, wobei es unter Abscheiden von Kohle in Cyankalium umgewandelt wird, während geringe Mengen Carbazol, Ammoniak und brennbare Gase entweichen. Noch bessere Ausbeute erhält man, wenn der Schmelze gewisse Mengen eines Flussmittels, wie Potasche, Soda u. s. w., zugesetzt werden. Von dem Stickstoff des Carbazols sollen auf diese Weise 50 Proc. und mehr in Cyan umgewandelt werden.

Darstellung von Ferrocyanalkalien. Nach Goerlich & Wichmann (D. R. P. Nr. 82 081) zersetzen sich die Rhodanalkalien beim Schmelzen mit Eisen unter Bildung von Cyanalkali und Schwefeleisen, welche eine Doppelverbindung einzugehen scheinen, z. B.



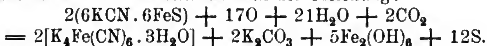
$$6KSCN + 6Fe = 6KCN . 6FeS.$$

Diese Schmelzen wurden bisher immer so behandelt, dass sie nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und ausgelaugt wurden.



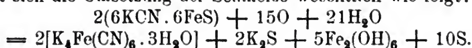
$$6KCN . 6FeS + 3H_2O = K_4Fe(CN)_6 . 3H_2O + K_2S + 5FeS.$$

Wird das so erhaltene Schwefeleisen der Luft ausgesetzt, so erhitzt es sich sehr bedeutend unter Bildung von schwer löslichem basischen Eisenoxydsulfat. Freier Schwefel entsteht nur spurenweise (ungefähr 0,3 Proc. vom Gewicht der oxydirten Masse). Der Rückstand ist daher werthlos und häuft sich in unliebsamer Weise an. — Das neue Verfahren besteht darin, dass fast die Gesammtmenge des Schwefels in freiem Zustande erhalten wird, wenn man die Schmelze, anstatt sie gleich mit Wasser zu behandeln, durch atmosphärische Luft oxydirt, welcher ausser der nöthigen Feuchtigkeit auch die zur Umsetzung des Schwefelalkali in Alkalicarbonat erforderliche Menge Kohlensäure zugeführt wird. Die Schmelze zerfällt dann wesentlich nach der Gleichung:



$$2(6KCN . 6FeS) + 17O + 21H_2O + 2CO_2$$
$$= 2[K_4Fe(CN)_6 . 3H_2O] + 2K_2CO_3 + 5Fe_2(OH)_6 + 12S.$$

Die Gewinnung von Alkalicarbonat anstatt des Schwefelalkali ist als ein weiterer Vortheil anzusehen. Bei Abwesenheit der Kohlensäure vollzieht sich die Umsetzung der Schmelze wesentlich wie folgt:



$$2(6KCN.6FeS) + 15O + 21H_2O$$
$$= 2[K_4Fe(CN)_6.3H_2O] + 2K_2S + 5Fe_2(OH)_6 + 10S.$$

Aus der oxydirten Masse werden die Salze und der Schwefel nach bekannten Methoden ausgezogen. Der Rückstand kann zur Darstellung von metallischem Eisen dienen.

Zur Darstellung von Ferricyankalium wird nach C. Beck (D. R. P. Nr. 81 927) eine erwärmte concentrirte wässerige Lösung von Ferrocyankalium mit einer wässerigen Lösung von Ammoniumpersulfat behandelt, damit sich beim Erkalten das entstandene Reductionsproduct in Form eines krystallinischen Niederschlags von Kalium-Ammoniumsulfat abscheidet. — 1 k Ferrocyankalium wird in 1 k heissen Wassers gelöst und die Lösung hierauf auf 60° abgekühlt. In diese Flüssigkeit wird eine kalte Auflösung von 270 g Ammoniumpersulfat in 500 g Wasser langsam unter gleichzeitiger Abkühlung hinzugegeben. Beim Erkalten der Mischung scheidet sich eine schwerlösliche Doppelverbindung von Kaliumammoniumsulfat in krystallisirtem Zustand aus und in der Mutterlauge verbleibt das gebildete Ferricyankalium.

Darstellung von Ferricyankalium. Nach C. Beck (D. R. P. Nr. 83 966) soll man als Oxydationsmittel für Ferrocyankalium Natriumpersulfat verwenden. Bei der Schwerlöslichkeit des sich hierbei bildenden Doppelsalzes von Kaliumnatriumsulfat fällt dasselbe, wenn man erwärmte concentrirte Lösungen verwendet, sogleich nach beendigter Reaction und Abkühlung in krystallisirtem Zustand aus, während das gebildete Ferricyankalium in der Mutterlauge in Lösung bleibt und aus dieser durch Verdunsten in krystallisirtem Zustand erhalten wird. 1000 g Ferrocyankalium werden z. B. in etwa 1,5 k Wasser von 50° gelöst und in diese Lösung 282 g Natriumpersulfat entweder in fein gepulvertem Zustand oder in concentrirter wässeriger Lösung langsam hinzugefügt. Beim Erkalten scheidet sich die schwer lösliche Doppelverbindung von Kaliumnatriumsulfat in krystallisirtem Zustand aus und in der Mutterlauge verbleibt das gebildete Ferricyankalium.

Zur Reinigung von Cyanalkalien empfehlen H. W. Crowther, Ch. Rossiter und G. St. Albright (D. R. P. Nr. 83 320) dieselbe mit Zinkcyanid zu schmelzen. In einem geeigneten Gefäss schmilzt man die Masse des zu reinigenden Cyankalis. In dem Gefäss befindet sich eine kleine Menge metallisches Zink, um etwa vorhandenes Sulfocyanid in Cyanid umzuwandeln. Nach völligem Schmelzen und Durchrühren wird die Masse auf Schwefel geprüft, indem man eine Probe davon in Wasser löst und Bleiacetat- oder Bleinitratlösung hinzufügt; wenn Schwefel vorhanden ist, bildet sich ein schwarzer oder dunkler Niederschlag. Man fügt dann Zinkcyanid oder ein Gemenge von Zinkcyanid und Kalium- oder Natriumcyanid allmählich hinzu und rührt fleissig. Man nimmt von Zeit zu Zeit Proben, bis kein Schwefel mehr gefunden

wird. Dann löst man eine Probe in Wasser und prüft mit Chlorbaryum auf Kohlensäure. Wird solche gefunden, so fährt man mit dem Zinkcyanidzusatz fort, bis sie verschwindet. Wird mit hinreichender Sorgfalt vorgegangen, so kann dies geschehen, ohne dass mehr als eine Spur Zinkcyanid in der geschmolzenen Masse bleibt. Sollte aber zu viel Zinkcyanid zugesetzt worden sein, so setzt man vorsichtig Alkalisulfid oder Carbonat zu, bis seine Gegenwart sich in einer Probe eben verräth; sodann wird durch einen sehr kleinen Zusatz von Zinkcyanid das überschüssige Sulfid oder Carbonat entfernt. Die geschmolzene Masse überlässt man dann der Ruhe, damit die unlöslichen Zinkverbindungen sich absetzen, und das reine, klare, weisse Cyankali wird abgegossen.

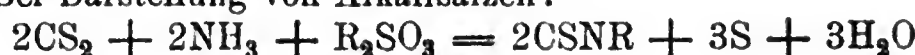
Zur Herstellung von Rhodanverbindungen sollen nach British Cyanides Company (D. R. P. Nr. 81 116) Schwefelkohlenstoff und Ammoniak nur in Gegenwart einer Base, wie Kalk u. dgl., in Form des Oxyds, Hydroxyds oder Sulfids und unter Fortfall des Oxydationsmittels zur gegenseitigen Einwirkung gebracht werden. Zur Ausführung dieses Verfahrens dient ein eiserner Autoclav mit Rührwerk und Dampfmantel. Der Autoclav ist überdies so eingerichtet, dass er rasch abgekühlt werden kann, z. B. indem man kaltes Wasser statt Dampf durch den Mantel strömen lässt. Der Autoclav wird zuvörderst mit 17,5 bis 18,5 Th. Ammoniak beschickt, am besten in Form einer 7- bis 15proc. wässerigen Lösung, hierzu kommen 101 bis 102 Th. von 72- bis 75proc. gesiebten Kalkhydrat, das man unter beständigem Rühren hinzufügt. Nachdem diese beiden gründlich miteinander vermengt sind, werden etwa 76 Th. Schwefelkohlenstoff hinzugethan, der Autoclav wird nun geschlossen und unter beständigem Umrühren des Inhalts erwärmt. Wenn der Ueberdruck im Autoclav 1 bis 2 Atm. beträgt, wird der Dampfzulass abgesperrt. Der Druck steigt nun von selbst auf etwa 6 Atm. und fällt dann, worauf man abermals erwärmt, um die Reaction vollständig durchzuführen. Wo es durch Umstände geboten erscheint, kann statt Kalk auch Baryt, Magnesia, Strontian, Natron oder Kali, Oxyd bez. Hydroxyd benutzt werden oder deren geeignete Oxyde, und ist das Verfahren mit diesen Substanzen dasselbe. Zu beachten ist, dass in jedem Falle eine solche Menge der Base verwendet wird, als genügt, um sowohl die gesammte Rhodanwasserstoffsäure in das betreffende Rhodansalz, wie auch den Schwefelwasserstoff in das Sulfhydrat umzuwandeln. Man erhält eine Lösung von Rhodansalz und Sulfhydrat. Diese behandelt man nun mit Kohlensäure, wodurch mittels Wechselzersetzung die Sulfhydrate in kohlensaure Verbindungen verwandelt werden. Zu diesem Zwecke führt man die Lösung in passende Behälter über zur Behandlung mit Kohlensäure. Die billigste und bequemste Form der letzteren sind die Ofengase der Kalkbrennerei, die sich für vorliegenden Zweck sehr gut eignen. Bei dieser Behandlung entwickelt sich Schwefelwasserstoff und wird entweder zu Schwefligsäureanhydrid (SO_2) verbrannt, um diese herzustellen, oder man gewinnt daraus Schwefel nach irgend einem passenden Verfahren. Das entstehende unlösliche Carbonat trennt man

von der Rhondansalzlösung durch Filtriren und Waschen. — Hat man Rhodannatrium oder Rhodankalium erzeugt, so muss die Lösung nach Behandlung mit Kohlensäure eingedampft werden und scheidet sich das kohlensaure Salz dann mit Leichtigkeit aus. Das in der Lösung befindliche freie Ammoniak (etwa 5 Proc. des Gesammtquantums) kann durch Destilliren mit Kalk oder einem caustischen Alkali wiedergewonnen werden. Natron und Kali verhalten sich ähnlich wie die alkalischen Erden. Will man aber Rhodanalkalien erzeugen, so ist es bequemer, zuerst Rhodancalcium herzustellen und dieses mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Natron bez. Kali zu behandeln.

Darstellung von Rhodansalzen. Nach A. Goldberg und W. Siepermann (D. R. P. Nr. 83454) erhält man nach dem bisher bekannten Verfahren der Darstellung von Rhodansalzen durch Erhitzen von Schwefelkohlenstoff und Salmiakgeist als Nebenproduct Schwefelwasserstoff oder ein geringwerthiges Gemenge von Schwefel und Schwefelmetall. Um die lästige Bildung des Schwefelwasserstoffs zu vermeiden und den Schwefel in direct verwerthbarer Form zu erhalten, soll die Umsetzung unter Zusatz von schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salzen der betreffenden Alkalien oder Erdalkalien bez. des Ammoniaks oder der Magnesia erfolgen.

An Stelle der schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salze könnte man auch die freien Basen verwenden, wenn man statt des Ammoniaks eine äquivalente Menge schwefligsaures oder unterschwefligsaures Ammoniak benutzt, da letztere Salze sofort durch die betreffenden Basen zersetzt werden, also der gleiche Erfolg erzielt wird. Die Reactionen verlaufen gemäss folgenden Gleichungen:

1. Bei Darstellung von Alkalisalzen:



$$2CS_2 + 2NH_3 + R_2SO_3 = 2CSNR + 3S + 3H_2O$$

oder



$$2CS_2 + 2NH_3 + R_2S_2O_3 = 2CSNR + 4S + 3H_2O.$$

2. Bei Darstellung von Magnesia- und Erdalkalisalzen:



$$2CS_2 + 2NH_3 + RSO_3 = R(CSN)_2 + 3S + 3H_2O$$

oder



$$2CS_2 + 2NH_3 + RS_2O_3 = R(CSN)_2 + 4S + 3H_2O.$$

Nach diesen Reactionen wird also mit Hilfe der schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salze nicht nur die Hälfte des im Schwefelkohlenstoff enthaltenen Schwefels, sondern auch der Schwefel der schwefligsauren bez. unterschwefligsauren Salze in freiem Zustande gewonnen. Die Reaction erfolgt glatt im Druckgefäss schon bei 100°, doch wird dieselbe durch Erhitzen auf 120 bis 130° wesentlich beschleunigt. Ebenso beschleunigend wirkt Rühren besonders bei den schwer löslichen schwefligsauren alkalischen Erden. Der bei der Reaction sich ausscheidende Schwefel sammelt sich in geschmolzenem Zustande unter der sich bildenden Rhodansalzlösung. Etwa aus unreinen schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salzen herstammende Verunreinigungen der erhaltenen Rohlauge durch schwefelsaure Salze können durch Zusatz einer

äquivalenten Menge Rhodanbaryum leicht entfernt werden. Es ist nicht nothwendig, den Schwefelkohlenstoff in reiner Form anzuwenden, sondern man kann auch Schwefelkohlenstoff enthaltende Destillationsproducte der Theerdestillation oder dgl. verwenden.

Die Bestimmung von Alkalihydraten bei Gegenwart von Alkalicyaniden beruht nach J. E. Clennell (Chem. N. 17, 93) auf folgenden drei Operationen: 1. Bestimmung des Cyanids durch directe Titration mit Silbernitrat; 2. Bestimmung des Hydrats und der Hälfte des Carbonats in derselben Lösung durch Titriren mit Salzsäure und Phenolphtaleïn; 3. Bestimmung der Gesammtmenge an Alkali durch Salzsäure und Methylorange (Z. angew. 1895, 199).

Nachweis kleiner Mengen Kaliumcyanats im Cyankali nach E. A. Schneider (Ber. deutsch. 1895, 1540).

Aromatische Verbindungen.

Braunkohlentheer. Nach F. Heusler (Ber. deutsch. 1895, 488) enthalten die unter 180° siedenden Antheile des Braunkohlentheers:

1. Paraffine, an Menge zunehmend mit steigendem Siedepunkt;
2. Naphtene, in geringer Menge;
3. aromatische Kohlenwasserstoffe, an Menge abnehmend mit steigendem Siedepunkt;
4. Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe;
5. Thiophene;
6. Ketone } in sehr geringer Menge.
7. Nitrile }

Ausserdem sind vielleicht noch wasserstoffärmere ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorhanden, deren Menge indess unter allen Umständen nur sehr gering sein kann. Nach ferneren Versuchen unterliegt es keinem Zweifel, dass auch im Grossbetrieb bei der Schwefelsäurewäsche von Theer- und Erdölen zuweilen neutrale Schwefelsäureester gebildet werden. Insbesondere ist es sehr wahrscheinlich, dass einige medicinisch wichtige Stoffe neutrale Schwefelsäureester enthalten. Bei der Sulfurirung gewisser Schiefer- und Harzöle werden nämlich Producte erhalten, welche unter der Bezeichnung Ichthyol und Tumenol in den Handel kommen. Diese Producte bestehen nach der bisherigen Annahme aus einem Gemenge sulfonsaurer Salze und neutraler „Sulfone“, deren Trennung in neuerer Zeit gelungen ist. Es ist anzunehmen, dass diese „Sulfone“ richtiger als neutrale Schwefelsäureester aufzufassen sind.

Picen. E. Bamberger und Fr. D. Chattaway (Lieb. Ann. 284, 52) haben das von O. Burg im Braunkohlentheer und von Graebe und Walter in californischen Petrolrückständen nachgewiesene Picen, $C_{22}H_{14}$, näher untersucht. Durch Auskrystallisiren aus den hochsiedenden Braunkohlentheerdestillaten und Umkrystallisiren aus kochendem Cumol erhält man ein unreines Product vom Schmelzpunkt 300°, welches durch vorsichtige Sublimation und oft wiederholte Krystallisation einen Schmelz-

punkt von 350° zeigt. Seiner Constitution nach ist es das Phenanthren der Naphtalinreihe.

Chinolinbasen im Braunkohlentheer. Während in den unter 200° siedenden Braunkohlentheerölen Pyridin, α- und β-Picolin, Lutidin und Collidin nachgewiesen wurden, hat O. Döbner (Ber. deutsch. 1895, 106) aus den zwischen 220 und 280° siedenden Oelen Chinolinbasen ausgeschieden. Durch den Nachweis von Chinolinbasen im Braunkohlentheer, in welchem bereits ausser den Pyridinbasen Benzol und seine Homologen, ferner Naphtalin, Picen und Chrysen, sowie Phenol und die Kresole aufgefunden worden sind, ist ein weiterer Beweis für die Analogie der Bestandtheile des Braunkohlentheers mit denen des Steinkohlentheers geliefert.

Steinkohlentheerbasen. F. B. Ahrens (Ber. deutsch. 1895, 795) fand in Kokstheer in der Fraction 165 bis 170° α-γ-Dimethylpyridin, Fraction 170 bis 180 grösstentheils Trimethylpyridin, Fraction 227 bis 230 Parvolin.

Anthracenbildung bei der Destillation roher Carbolsäure hält H. Köhler (Z. angew. 1895, 476) für sicher.

Zum Ausscheiden des Thiophens aus Rohbenzol erhitzt die Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis (D. R. P. Nr. 79 505) in einem Rückflussapparat das Tiophen enthaltende Benzol mit 0,5proc. Aluminiumchlorid einige Stunden hindurch; dann kühlt sie das Gemenge ab und erhält dadurch einen geringen theerigen Bodensatz. Hierauf decantirt man den flüssigen Theil ab, destillirt ihn und wäscht ihn mit einer concentrirten Lösung von Natriumcarbonat, worauf man ihn abermals decantirt und destillirt. Das so erhaltene Benzol gibt die sogenannte Indopheninreaction nicht mehr und eignet sich sehr gut zu allen Condensationen, ohne Bildung von Nebenproducten herbeizuführen.

Zur Unterscheidung von Benzol und Erdölbenzin ist nach Holde (M. Vers. 1895, 241) die Jodprobe wenig geeignet. Die verschiedene Löslichkeit von Asphalt in Petroleumbenzin und Benzol lässt sich zur Erkennung des letzteren in ersterem verwerthen, wenn man den Asphalt durch Auswaschen mit reinem Petroleumbenzin von thunlichst hohem spec. Gewicht von den in Benzin löslichen Bestandtheilen möglichst befreit hat. Das Auswaschen geschah so lange, bis das Benzin nach dem Schütteln mit einer überschüssigen Menge des gepulverten Asphalts im Reagirglase nur noch schwach gelb bis schwach braungelb erschien. Mit dem gewaschenem Asphalt werden die Prüfungen angestellt, indem man eine kleine Messerspitze desselben auf ein gewöhnliches Filter bringt und mit etwa 5 cc des zu prüfenden Benzins übergiesst. Man kann die Gegenwart von Benzol im gewöhnlichen Petroleumbenzin von 0,70 spec. Gew. und solchem von 0,64 spec. Gew. bis zu einem Zusatz des ersteren von 5 bis 10 Proc. an der Gelbfärbung des Benzins durch gelösten Asphalt erkennen. Im bis 35° siedenden Benzin zeigte sich erst bei Zusatz von 10 Proc. Benzol deutlichere Gelbfärbung.

Da mit zunehmendem Gehalte an Benzol die Färbungen stärker werden, so kann man zugleich beurtheilen, ob gröbere oder geringere Zusätze von Benzol erfolgten. Andererseits kann man auch an der durch Asphalt erzeugten Färbung eines Benzols erkennen, ob in demselben grössere Mengen Petroleumbenzin zugegen sind.

Zur Herstellung von Hydrazoverbindungen unterwirft E. Straub (D. R. P. Nr. 79 731) aromatische Nitrokohlenwasserstoffe in einer leitenden Flüssigkeit bei Gegenwart von Aetzkali oder eines anderen geeigneten Kalisalzes der elektrolytischen Reduction, wobei die Menge der anzuwendenden leitenden Flüssigkeit nicht geringer sein darf, als erforderlich ist, um die den Nitrokohlenwasserstoffen entsprechenden Azo- und Azoxyverbindungen in Lösung zu halten. Ein elektrolytisches Bad wird durch ein Diaphragma, z. B. eine poröse Thonzelle, in Anodenraum und Kathodenraum getheilt. In den Kathodenraum kommt die Lösung des zu reducirenden Nitrokörpers. Der Anodenraum wird mit 10- bis 20proc. Kalilauge oder der entsprechenden Kaliumcarbonatlösung bez. der Lösung irgend eines anderen geeigneten Kalisalzes gefüllt. Dabei hat die Anwendung von kohlensaurem Kali als Anodenlösung noch die Wirkung, dass die Diaphragmen weniger rasch abgenutzt werden. Als Kathoden dienen Kohlen- oder Metallelektroden, als Anoden Metallelektroden. Die angewendete Stromstärke beträgt nicht über 17 bis 18 Ampère pro qdcm bei einer Spannung von 4 bis 5 Volt bei 60 bis 80°. Um bei Anwendung eines leicht flüchtigen Lösungsmittels dasselbe am Entweichen verhindern, kann der Kathodenraum verschlossen und mit einem Rückflusskühler versehen werden. Ausserdem kann noch ein zweiter Kühler angebracht werden, der das event. Abdestilliren des Lösungsmittels nach beendeter Reduction aus dem Kathodenraum selbst gestattet. Dieselbe Kalilauge und dasselbe Lösungsmittel können immer wieder zu neuen Reductionen benutzt werden. Um auf diese Weise nun z. B. Hydrazobenzol aus Nitrobenzol darzustellen, werden 75 k Nitrobenzol gelöst in 460 *l* Alkohol von 96 Proc. und 80 *l* Kalilauge (2KOH auf $1H_2O$) und der Einwirkung der oben angegebenen Stromstärke 60 bis 80° so lange unterworfen, bis die Reduction zu Hydrazobenzol beendigt ist, was man an der gelblichweiss gewordenen Färbung des Lösungsmittels erkennt. Der Alkohol wird dann abdestillirt und das ausgeschiedene Hydrazobenzol auf einem Filter gesammelt. Man bekommt so 85 bis 90 Proc. der theoretischen Ausbeute. Das Hydrazobenzol kann dann nach üblicher Methode in Benzidin umgewandelt werden. (Vgl. Z. angew. 1895, 140.)

Die Darstellung von Dioxybenzaldehyden geschieht nach H. Baum (D. R. P. Nr. 82 078) durch Erhitzen der Monohalogenoxybenzaldehyde mit Natron, Kali, den Hydraten der Erdalkalien oder den Metallhydroxyden bei Gegenwart von Lösungsmitteln mit oder ohne Druck bei 150 bis 220°. Es werden in einem gusseisernen Druckkessel 20 k Brom-p-oxybenzaldehyd mit 9 bis 12 k Aetznatron, gelöst in der gleichen bis doppelten Menge Wasser, unter Druck auf 150 bis

200° erhitzt. Hierbei wird das Brom in dem Aldehyd durch die Hydroxylgruppe ersetzt und Protocatechualdehyd gebildet. Zur Reindarstellung wird die Schmelze in Wasser gelöst, angesäuert, die filtrirte Lösung dann mit Aether extrahirt und der erhaltene Aldehyd durch die Bisulfitverbindung gereinigt. Der so erhaltene Aldehyd ist leicht löslich in Wasser und gibt mit Eisenchlorid die tief grüne Reaction des Protocatechualdehyds. Er gibt mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel und schmilzt bei 150°. Ersetzt man den Brom-p-oxybenzaldehyd durch den Brom-m-oxybenzaldehyd, so wird in gleicher Weise Protocatechualdehyd erhalten.

Amidobenzylalkohol. Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 83 544) haben gefunden, dass der wirkliche p-Amidobenzylalkohol $C_6H_4<^{NH_2}_{CH_2OH}$ entsteht, wenn man die Reduction des p-Nitrobenzylalkohols in neutralen oder alkalischen Lösungen vornimmt. — Man versetzt eine heisse Lösung von 200 k Eisenvitriol in 8 hl Wasser mit der zur Ausfällung des Eisenhydroxyduls nöthigen Menge Natronlauge und trägt in den neutralen oder auch schwach alkalischen Brei von Eisenoxydulhydrat 15 k p-Nitrobenzylalkohol ein. Aus der von dem Eisenniederschlage abfiltrirten wässerigen Lösung kann man den bisher unbekannten p-Amidobenzylalkohol in verschiedener Weise isoliren; so z. B., indem man das Filtrat mit Benzol oder Aether ausschüttelt; nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels bleibt der p-Amidobenzylalkohol als Oel zurück, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Oder aber, indem man das Filtrat vom Eisenniederschlage genau neutralisirt, kalt mit der berechneten Menge Benzaldehyd versetzt und 24 bis 48 Stunden rührt. Die sich hierbei krystallinisch abscheidende Benzylidenverbindung des p-Amidobenzylalkohols wird abfiltrirt, mit Wasser salzfrei gewaschen und durch Destillation mit Wasserdampf, zweckmässig unter Zusatz von etwas Soda, in ihre Componenten zerlegt. Beim Eindampfen der zurückbleibenden Lösung erhält man den Alkohol als Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. — 40 k Zinkstaub und 2 k Chlorcalcium oder entsprechende Mengen Chlormagnesium (Chlorzink u. s. w.) werden in 4 hl Wasser eingetragen und zu der kochenden Reductionsmasse in kleinen Portionen 20 k p-Nitrobenzylalkohol gegeben. Nach beendigter Reduction wird vom Zinkstaub abfiltrirt, mit heissem Wasser nachgewaschen, der gelöste Kalk mit Soda ausgefällt, filtrirt und das Filtrat eingedampft. Der p-Amidobenzylalkohol bleibt auch hierbei in Form eines in der Kälte erstarrenden Oeles zurück. — 50 k Zinkstaub werden mit 400 k einer concentrirten Ammoniaklösung übergossen und in das siedende Reductionsgemisch 20 k p-Nitrobenzylalkohol in kleinen Portionen eingerührt. Zum Schluss wird noch einige Zeit weiter gekocht, sodann vom Zinkstaub abfiltrirt und die Lösung nach Zusatz von etwas Soda eingedampft. — 67 k p-Nitrobenzylalkohol werden mit 670 k Wasser und 500 k concentrirter Salzsäure kalt angerührt und in die Masse in kleinen Portionen 110 k Zinkstaub unter fortgesetztem Rühren eingetragen. Durch Kühlen mit Wasser ist dafür

Sorge zu tragen, dass die Temperatur möglichst niedrig bleibt. Der Nitrobenzylalkohol geht allmählich mit gelber Farbe in Lösung. Nach beendigter Reduction wird vom Zink abfiltrirt und das Filtrat kalt mit Natriumacetat gefällt. Der schwach gelb gefärbte Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. An Stelle des Zinkes und der Salzsäure kann jedes andere saure Reductionsgemisch unter geeigneter Abänderung verwendet werden. — Der primär erhaltene, wasserlösliche p-Amidobenzylalkohol sowohl als der Anhydro-p-amidobenzylalkohol zeichnen sich durch eine ganz besondere Reactionsfähigkeit aus; so bilden sie z. B. mit primären, secundären und tertiären Basen bez. deren Salzen mit grösster Leichtigkeit schon bei Temperaturen weit unter 100° Diphenylmethanderivate; beim Erwärmen mit einer Lösung von salzsaurem Anilin z. B. das bekannte p-Diamidodiphenylmethan.

Krystallisirtes p-Nitrodiazobenzolnitrat hat nach E. Bamberger (Ber. deutsch. 1895, 538) eine verheerende Explosion veranlasst; eine leichtere das Paranitroisodiazobenzolnitrat[1]).

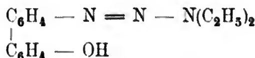
Darstellung von p-Amidophenol geschieht nach E. Täuber (D. R. P. Nr. 82426) durch spaltende Reduction von p-Dioxyazobenzol (p-Azophenol). 15 Th. p-Dioxyazobenzol werden mit 30 Th. Wasser zur feinen Paste verrieben und in diesem Zustande in eine siedende Lösung von 10 Th. Zinnsalz in 50 Th. roher Salzsäure unter Rühren und Rückflusskühlung eingetragen. Dann werden 6 Th. Zinn allmählich zugefügt und die Mischung so lange erwärmt, bis Lösung und Entfärbung eingetreten ist. Das Reductionsgemisch wird nun auf dem Wasserbade möglichst weit concentrirt und der Rückstand mit ungefähr seinem doppelten Volumen roher Salzsäure versetzt, wobei derselbe zu einem Krystallbrei von salzsaurem p-Amidophenol erstarrt. Nach dem Erkalten wird dieses Salz abgesaugt und mit Salzsäure gewaschen. Durch Zusatz von Zink zum Filtrat wird das Zinn wiedergewonnen. — 107 Th. p-Azophenol werden mit 500 Th. Wasser und 120 Th. Aetznatron in Lösung gebracht und unter Umrühren und Erwärmen auf 80° 90 Th. Zinkstaub von 80 Proc. eingetragen. Nachdem völlige Entfärbung eingetreten ist, wird noch kurze Zeit weiter gerührt und erwärmt, dann wird die Mischung mit Sälzsäure schwach angesäuert, filtrirt und das Filtrat wie oben auf salzsaures Amidophenol verarbeitet.

Darstellung von p-Phenylendiamin durch Reduction von Amidoazobenzol nach O. N. Witt (D. R. P. Nr. 80323). Das p-Phenylendiamin wird bislang fabrikmässig durch Nitrirung von

1) In einer Anilinfarbenfabrik wurde eine Menge von etwa 12 k Orthonitrophenolnatrium in einer Kugelmühle mit Bronzekugeln gemahlen. In demselben Arbeitsraum, etwa 5 Schritte davon entfernt, war ein Arbeiter damit beschäftigt, etwa 30 k Paranitrophenolnatrium von Trockenblechen abzunehmen und in eine Blechbüchse zu füllen. Aus unbekannten Ursachen explodirte der Inhalt der Mahltrommel der Kugelmühle. Der Inhalt der Blechbüchse wurde dadurch entzündet und die Kleider des Arbeiters in Brand gesetzt.

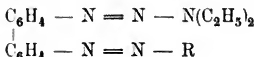
Acetanilid und nachfolgende Spaltung und Reduction des erhaltenen Productes bereitet, während die technische Darstellung desselben aus dem leicht zugänglichen Amidoazobenzol bis jetzt an der Schwierigkeit, das erhaltene Gemisch von Anilin und p-Phenylendiamin vollständig zu trennen, gescheitert ist. Reduction und Trennung lässt sich aber leicht in der Weise erreichen, dass man die alkoholische Lösung von Amidoazobenzol mit Zinnchlorür ohne Zusatz von Salzsäure behandelt. Das gebildete p-Phenylendiamin entzieht den anderen Chloriden diejenige Menge Salzsäure, deren es zur Bildung seines Chlorhydrates bedarf, und scheidet sich quantitativ in Form feiner Blättchen aus der alkoholischen Flüssigkeit aus, während in der von den Krystallen getrennten alkoholischen Mutterlauge die Gesammtmenge des Anilins in Form einer leicht löslichen Zinnverbindung enthalten ist. Durch Waschen des salzsauren p-Phenylendiamins und Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure wird es in schneeweissen Nadeln und Prismen erhalten.

Dialkylirte Tetrazomonoamidoverbindungen der Benzidinreihe erhalten die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 79727) durch Einwirkung von 1 Mol. einer Tetrazoverbindung auf 1 Mol. eines secundären Amins der Fettreihe. Zur Darstellung des Tetrazodiphenyldiäthylamids werden z. B. 18,4 k Benzidin (1 Mol.) gelöst in 44 k Salzsäure 22° B. (4 Mol.) und 5 hl Wasser. In bekannter Weise wird unter Eiskühlung mit einer concentrirten Lösung von 14 k Nitrit (2 Mol.) diazotirt. Nach vollzogener Diazotirung werden 11 k salzsaures Diäthylamin, gelöst in wenig Wasser, hinzugefügt, worauf man das Gemenge in eine kalte Lösung von 18 k Soda einfliessen lässt. — Das Tetrazodiphenyldiäthylamid entsteht sofort und fällt als tieforangegelber Niederschlag aus. Es ist sehr wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser mit orangegelber Farbe. Aus letzterer Lösung kann es ausgesalzen werden. In Lösung oder im feuchten Zustande ist es tage-, selbst wochenlang haltbar; isoliren und trocknen kann man es jedoch nicht, da es hierbei Zersetzung erleidet. In verdünnten Mineralsäuren löst es sich in der Kälte unzersetzt auf; beim Erwärmen der Lösung tritt jedoch Spaltung in Diäthylamin, Stickstoff und Dioxydiphenyl ein. Kocht man eine wässerige neutrale oder schwach alkalische Lösung des Tetrazodiphenyldiäthylamids, so entsteht unter Stickstoffentwickelung das Oxy-diazodiphenyldiäthylamid



$$\begin{array}{l} C_6H_4 - N = N - N(C_2H_5)_2 \\ | \\ C_6H_4 - OH \end{array}$$

Mit aromatischen Aminen oder Phenolen bezw. deren Sulfosäuren bildet das Tetrazodiphenyldiäthylamid Azoverbindungen der allgemeinen Formel:



$$\begin{array}{l} C_6H_4 - N = N - N(C_2H_5)_2 \\ | \\ C_6H_4 - N = N - R \end{array}$$

worin R das aromatische Amin oder Phenol bedeutet. — Eine Reihe homologer oder oxyalkylirter Tetrazodiphenyldialkylamide erhält man, wenn man in obigem Beispiel das Benzin durch Tolidin oder Dianisidin in äquivalenten Mengen, das Diäthylamin durch Dimethylamin ersetzt.

Bei der Reduction von aromatischen Nitroverbindungen in alkalischer Lösung zu Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen empfiehlt A. Wohl (D. R. P. Nr. 81 129) Ersatz des Zinkstaubes durch fein vertheiltes Blei, um die Regeneration des verwendeten Metalles durch Eisen zu ermöglichen, mit oder ohne Zusatz von Alkohol, essigsauren Salzen bez. Sand. 600 k Chlorblei (oder die äquivalente Menge gefälltes Bleisulfat und Kochsalz) werden mit 250 k Sand, 4 hl Wasser und 1 k gew. Salzsäure gemischt und mit 120 k Eisen (fein gemahlenen Spänen) so lange unter Durchrühren erhitzt, bis die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure keine Fällung von Bleisulfat mehr gibt. Der Rückstand wird durch Abgiessen der Eisenlauge davon getrennt, mit Wasser gewaschen und dann mit 3 hl Wasser, 25 k Aetznatron, 5 k essigsaurem Natron und 100 k Nitrobenzol durchgerührt und unter dauerndem Rühren 10 bis 15 Stunden mit Rückflusskühlung erhitzt; ohne Zusatz des essigsauren Natrons ist etwa die Hälfte mehr Zeit nöthig. Nach Trennung von der alkalischen Lauge wird der feste Rückstand (Gemenge von Hydrazobenzol mit Bleioxyd und Sand) in etwa 700 *l* conc. Salzsäure kalt eingetragen. Dann lässt man die alkalische Lauge wieder zufliessen und gibt noch etwa 100 k kohlensaures Natron hinzu, weil sonst in der zu stark sauren Lösung durch metallisches Eisen eine stürmische Wasserstoffentwickelung hervorgerufen würde. Die abgestumpfte Lösung wird dann mit 120 k fein vertheiltem Eisen erhitzt, bis alles Blei gefällt ist. Aus der Lösung wird das Benzidin, wie üblich, durch Glaubersalz als Sulfat gefällt.

Dichlortoluidin. Nach Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 82 140) werden 30 k o-Nitrotoluol, in welchem 1,5 k sublimirtes Eisenchlorid gelöst sind, im Wasserbade vorgewärmt. Man leitet jetzt rasch einen trocknen Chlorstrom hindurch, bis die Gewichtszunahme 8,4 k beträgt, entfernt gelöstes Chlor und Salzsäure durch Einblasen eines Luftstromes, setzt Natronlauge hinzu und bläst das Chlornitroluol mit Wasserdampf ab. Es geht dabei als ein schwach gelbliches, im Wesentlichen bei 243° siedendes Oel über, welches direct zur weiteren Verarbeitung auf Dichlortolidin benutzt werden kann. Zu diesem Zweck wird es in bekannter Weise mit Zinkstaub und Natronlauge bei Gegenwart von etwas Alkohol zur Hydrazoverbindung reducirt und letztere durch Behandeln mit Salzsäure in Dichlortolidin umgelagert.

Zur Darstellung von o-Nitro-p-benzoësulfosäure soll man nach C. Beck (D. R. P. Nr. 80 165) o-Nitrotoluol-p-sulfosäure oder ihre Salze mit den Alkalipersulfaten in erwärmter wässeriger Lösung zu o-Nitro-p-sulfobenzoësäure oder deren Salzen oxydiren. Vermischt man z. B. 3 k rohe o-Nitrotoluol-p-sulfosäure (dargestellt durch Erwärmen

von 1 Th. o-Nitrotoluol mit 2 Th. Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt bei Temperaturen über 100°) mit 8 k Wasser und 5 k Ammoniumpersulfat und erwärmt auf dem Dampfbad, bis sämmtliches Ammoniumpersulfat zu Ammoniumsulfat regenerirt ist (8 bis 10 Stunden), so erhält man beim Erkalten der Lösung die o-Nitro-p-sulfobenzoësäure in feinen weissen Nadeln auskrystallisirt, welche man von der Lösung durch Absaugen trennt. — In entsprechender Weise lassen sich auch die Salze der Nitrotoluolsulfosäure in solche der Nitrosulfobenzoësäure überführen.

Zur Herstellung von Benzoësäure bez. Benzaldehyd erhitzt man nach P. Schultze (D. R. P. Nr. 82 927) Benzotrichlorid oder ein Gemisch der letzteren unter Zuhilfenahme von sehr geringen Mengen von Eisenverbindungen, als Contactsubstanzen, mit Wasser, gegebenen Falles unter Zusatz eines Alkalis. Beschickt man zwei offene Gefässe mit je 30 k Benzotrichlorid bez. Benzalchlorid und löst in dem einen Posten nöthigenfalls unter Erwärmung auf 25 bis 30° eine kleine Menge, z. B. 80 g, gut getrocknetes Ferribenzoat (= 15,2 g Fe_2O_3), welches mit rothbrauner Farbe aufgenommen wird, und fügt man je 8 k Wasser beiden Portionen zu, so beginnt alsbald bei Wasserbadtemperatur in der mit Ferribenzoat versetzten Portion an der Berührungsstelle der Wasser- und der braunen Chloridschicht eine lebhafte, doch gleichmässige Entwickelung von Chlorwasserstoff, indem sich das Wasser von entstandenem Eisenchlorid gelblich färbt. Eisenchlorür lässt sich nicht nachweisen. Bei Anwendung von reinem Benzotrichlorid erstarrt der Inhalt des Gefässes zu einem festen Kuchen von Benzoësäure, während bei reinem Benzalchlorid eine Oelschicht von Benzaldehyd sich bildet, welcher durch Wasserdampf abdestillirt wird. Der entweichende Chlorwasserstoff wird in Wasser condensirt. Man erhält fast die theoretische Menge an Chlorwasserstoff. Die andere Portion dagegen, bei welcher der Zusatz der Spur Ferribenzoat nicht geschah, entwickelt keinen Chlorwasserstoff und bleibt im Wasserbade völlig unverändert. (Z. angew. 1895, 606.)

Anilin-o-sulfosäure erhält die Basler chemische Fabrik Bindschedler (D.R.P. Nr. 84 141) durch Ueberführung des p-Bromacetanilids mittels Schwefelsäure bei 170 bis 180° in p-Bromanilin-o-sulfosäure und Entbromen der letzteren in alkalischer Lösung mit Zinkstaub. Moleculare Mengen von p-Bromacetanilid und Schwefelsäure werden zusammen erhitzt, bis die flüssig gewordene Masse wieder erstarrt ist. Die Schmelze wird noch einer Temperatur von 170 bis 180° ausgesetzt, bis zur Beendigung der Reaction, welche man daran erkennt, dass sich eine Probe in verdünnter Sodalösung klar auflöst. Die Reinigung wird durch Umkrystallisirung aus heissem Wasser bewerkstelligt, woraus man die p-Bromanilin-o-sulfosäure in fast farblosen Krystallen erhält. 126 k Bromanilinsulfosäure werden gelöst in 150 *l* Natronlauge von 40° B. und 15 hl Wasser und durch Einrühren von 100 k Zinkstaub kochend reducirt. Die schwer lösliche gebromte Säure geht hierbei unter

beträchtlicher Wasserstoffentwickelung in die in Wasser bedeutend leichter lösliche o-Anilinsulfosäure über, welche nach dem Filtriren vom überschüssigen Zinkstaub und Eindampfen bis zur Krystallhaut am besten in Form des gut krystallisirenden Natronsalzes gewonnen wird.

Sulfosäuren schwefelhaltiger Basen. Nach Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 77355) werden 100 k Thiobasis des Pat. 75674 (J. 1884, 654) in 400 k rauchende Schwefelsäure eingetragen.

Aromatische Oxycarbonsäuren erhält L. Lederer (D. R. P. Nr. 80747) durch Schmelzen der homologen Phenoxacetsäuren mit Aetzalkalien. 1 Th. o-Kresoxacetsäure und 2 Th. Aetznatron werden unter Zusatz von wenig Wasser auf 260 bis 270° erhitzt. Die Schmelze wird bald dünnflüssig, aber nach einigem Erhitzen steif; sie ist beendet, wenn das Reactionsgemenge staubtrockene Beschaffenheit zeigt. Durch Lösen der Schmelze in Wasser und Zerlegen mit verdünnten Säuren wird die o-Oxybenzoësäure, Salicylsäure, abgeschieden.

Brenzcatechin erhält E. Merck (D. R. P. Nr. 80817) durch Erhitzen von Brenzcatechinmonosulfosäure mit Mineralsäuren in wässeriger Lösung unter Druck auf höhere Temperatur (zweckmässig auf etwa 180° bis 220°). Hat man 10 k α-phenol-disulfosaures Natron mit der erforderlichen Menge, beispielsweise mit 10 bis 15 k Aetznatron verschmolzen, so kann man die (nach Lösen in Säure und Neutralisiren) erhaltene Reactionsmasse direct mit 10 k 50proc. Schwefelsäure im Autoclaven auf höhere Temperatur (zweckmässig etwa 180° bis 220°) erhitzen. Hierbei ergibt sich ein Druck von 15 bis 20 Atm. Die erhaltene dunkle Lösung wird nun so lange mit Wasserdampf behandelt, bis das Destillat mit Eisenchlorid keine Phenol-, sondern Brenzcatechinreaction gibt, dann mit etwas Thierkohle entfärbt und mit Aether das Brenzcatechin ausgeschüttelt. Es lassen sich auf diese Weise mehr als 50 Proc. der theoretischen Brenzcatechinmenge erhalten und es ist ausserdem ermöglicht, das Brenzcatechin auch aus der α-Phenoldisulfosäure, wobei sich als Zwischenproduct Brenzcatechinmonosulfosäure bildet, zu erzeugen.

Zur Herstellung von Brenzcatechin erhitzt man nach E. Merck (D. R. P. Nr. 84828) in einem verschliessbaren Gefäss, welches mit Rührwerk ausgestattet ist, o-Brom- bez. o-Chlorphenol mit Aetzalkalilauge bei geöffnetem Verschlussorgan (Ventil, Hahn) bis auf etwa 180°, worauf das Ventil oder der Hahn geschlossen und das Gefäss ungefähr auf 250° erhitzt wird. Die Erhitzung braucht auch nur bis 130° bez. 150° anstatt 180° bis 250° getrieben zu werden. Nach etwa 6 bis 8 Stunden, wobei ein Druck von 3 bis 4 Atm. entsteht, wird die Einwirkung beendet sein. Es empfiehlt sich, hierbei reichliche Mengen Alkali, so etwa auf 1 Mol. des o-Brom- bez. o-Chlorphenols etwa 3 bis 4 Mol. Aetzalkali anzuwenden. So kann man vortheilhaft auf 16 k Aetznatron, welche in Form von Natronlauge (22 *l* von 1,53 spec. Gew.) benutzt wird, 17,3 k o-Bromphenol oder 12,85 k o-Chlorphenol bei diesem

Verfahren anwenden. Bei Benutzung von o-Chlorphenol empfiehlt es sich, die Erhitzung des geschlossenen Gefässes nicht auf etwa 250° oder bis 150°, sondern etwa 50° höher zu treiben, wobei ein Druck von ungefähr 5 bis 6 Atm. entsteht. Das erzielte Schmelzproduct wird zur Isolirung des reinen Brenzcatechins in wenig Wasser gelöst und angesäuert, für welchen Zweck sich Schwefelsäure oder Salzsäure empfiehlt. Hierbei wird man eine Harzausscheidung nicht bemerken. Aus der angesäuerten und darauf nöthigenfalls filtrirten Lösung wird durch Schütteln mit Aether das Brenzcatechin ausgezogen. Die ätherische Brenzcatechinlösung wird von der anderen Flüssigkeit etwa durch Abgiessen getrennt und kann man alsdann den Aether abdunsten lassen bez. abdestilliren. Reines Brenzcatechin bleibt alsdann zurück, welches mit Phtalsäure kein Fluoresceïn gibt.

Brenzcatechin erhält G. Tobias (D. R. P. Nr. 81 209 u. 81 210) durch Erhitzen der wässerigen Lösung der freien Brenzcatechindisulfosäure oder ihrer Salze in geschlossenen Gefässen unter Druck auf oberhalb 140° liegende Temperaturen. Die zur Darstellung verwendete Phenoltrisulfosäure lässt sich nach Pat. 51 321 durch Sulfirung von Phenol mit rauchender Schwefelsäure von dem zur Bildung der Trisulfosäure nöthigen Gesammtanhydridgehalt bei schliesslichem Erwärmen auf 100 bis 110° leicht darstellen. Die Rohsäure erstarrt bei vollendeter Sulfirung krystallinisch. Aus der mit Wasser mässig verdünnten Rohsäure kann man das Trinatriumsalz in bekannter Weise auch direct abscheiden. Beim Eindampfen mit der äquivalenten Menge Natriumcarbonatlösung liefert es unter Kohlensäureentwickelung das Tetranatriumsalz, welches man auch nach Absättigung der verdünnten Rohsäure mit Kalk und Umsetzung mit Natriumcarbonat gewinnt. Bei 100° getrocknet, enthält es noch 2 Mol. Krystallwasser. Besonders gut krystallisirt das Tetrakaliumsalz in schiefrhombischen Prismen mit 2 Mol. Wasser. Zur Darstellung der Brenzcatechindisulfosäure trägt man 10 k gemahlenes, bei 100° getrocknetes Tetranatriumsalz der Phenoltrisulfosäure portionsweise in dem Maasse, wie es verschmilzt, in 15 bis 17 k Aetznatron ein, welches mit 10 bis 15 Proc. Wasser in einem gusseisernen, mit Rührwerk versehenen Kessel geschmolzen ist und eine Temperatur von ungefähr 230° erreicht hat, die man während des Eintragens allmählich auf 250 bis 260° steigert. Nach erfolgtem Eintragen des Salzes hält man die dünnflüssige Schmelze noch einige Zeit bei derselben Temperatur. Die Lösung der Schmelze in etwa 40 *l* Wascer lässt man in die zur Neutralisation und Austreibung der schwefligen Säure erforderliche Menge 40 bis 50proc. Schwefelsäure einlaufen und dann bei guter Kühlung die Hauptmenge des Glaubersalzes unter Umrühren auskrystallisiren. Man saugt oder schleudert die Lauge möglichst vollständig vom Glaubersalz ab und wäscht letzteres mit kleinen Mengen kalten Wassers nach. — Die von Glaubersalz möglichst befreite rohe concentrirte wässerige Lösung von brenzcatechindisulfosaurem Natrium wird in einem mit emaillirtem oder Thoneinsatz versehenen Druckkessel 10 bis 15 Stunden auf 200 bis 215°

erhitzt. Ein geringer Zusatz von Schwefelsäure, namentlich so weit sie durch noch in Lösung befindliches Sulfat gebunden wird, ist zwar nicht schädlich, aber, wie bemerkt, nicht erforderlich. Wählt man bei Anwendung des isolirten reineren brenzcatechindisulfosauren Natriums die Concentration der zu hydrolysirenden Lösung so, dass nach erfolgter Spaltung eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Bisulfatlösung entsteht, so findet man nach dem Erkalten den grössten Theil des entstandenen, in concentrirter Bisulfatlösung in der Kälte schwer löslichen Brenzcatechins in wohlausgebildeten, nur schwach gefärbten Prismen krystallisirt vor. Der in dem einen oder anderen Falle in Lösung befindliche Theil des Brenzcatechins kann in bekannter Weise der Lösung durch Aether entzogen werden. Das so erhaltene Brenzcatechin liefert bei der Destillation auch unter gewöhnlichem Druck direct ein weisses, reines, fast constant bei 240° siedendes Product. Eine von unverschmolzenem phenoltrisulfosaurem Salz in dem roh verwendeten brenzcatechinsulfosauren Natrium herrührende Beimengung von Phenol lässt sich durch entsprechende Führung der Schmelze zwar vermeiden, wenn solches jedoch in geringer Menge vorhanden, ist es bei der Destillation mit dem unter 240° übergehenden, in der Vorlage nicht sofort erstarrenden kleinen Antheil, eventuell auch durch einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol leicht zu entfernen.

Zur Herstellung von Brenzcatechinabkömmlingen will die *Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering)* (D. R. P. Nr. 81 298) Persulfat auf Phenolderivate mit besetzter p-Stellung einwirken lassen und die dabei entstehenden esterschwefelsauren Salze von Brenzcatechinderivaten durch Erwärmen mit Säuren spalten. Zur Darstellung von Homobrenzcatechin ($\overset{1}{CH_3}\ \overset{3}{OH_3}\ \overset{4}{OH}$) trägt man in eine Lösung von 1,3 k p-Kresol und 2,5 k Natronlauge in 75 k Wasser allmählich 3 k Kaliumpersulfat ein und lässt 1 bis 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 40° stehen. Nach beendigter Reaction leitet man Kohlensäure ein, schüttelt unverändertes p-Kresol mit Aether aus, kocht den Rückstand mit verdünnter Salzsäure und schüttelt hierauf das Homobrenzcatechin mit Aether aus. — Ersetzt man im vorigen Beispiel das p-Kresol durch p-Oxybenzoësäure und verfährt nach beendigter Einwirkung des Persulfats in der Weise, dass man in der Kälte ansäuert, durch Ausschütteln mit Aether unveränderte p-Oxybenzoësäure abtrennt und nach dem Aufkochen wieder mit Aether ausschüttelt, so erhält man als Rückstand *Protocatechusäure*. Sie gibt mit Bleiacetat eine dicke Fällung und schmilzt bei 199°. — Darstellung von *Brenzcatechinhomocarbonsäure* ($\overset{1}{CH_3}\ \overset{3}{COOH}\ \overset{4}{OH}\ \overset{5}{OH}$). Ersetzt man das p-Kresol durch eine äquivalente Menge p-Kresotinsäure, erhält man nach Zersetzung des Bleisalzes die Brenzatechinhomocarbonsäure durch Ausschütteln mit Aether als krystallinischen Rückstand. Nach dem Umkrystallisiren aus Spiritus schmilzt die Säure bei 204°.

Zur Herstellung von Hydrochinon derselben Schering'schen Fabrik (D. R. P. Nr. 81068) soll man Persulfate auf Phenol bezw. dessen Homologe mit unbesetzter p-Stellung in alkalischer Lösung einwirken lassen und die erhaltenen esterschwefelsauren Salze durch Erwärmen mit Säuren spalten. In eine Lösung von 1,2 k Carbolsäure und 2,5 k NaOH in 75 k Wasser trägt man allmählich 3 k Kaliumpersulfat ein und lässt es 1 bis 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 40° stehen. Nach beendigter Reaction leitet man Kohlensäure ein, destillirt unverändertes Phenol mit Wasserdampf ab, kocht den Rückstand mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure und schüttelt das Hydrochinon mit Aether aus. In derselben Weise wie vorstehend erhält man bei Anwendung äquivalenter Mengen aus o-Kresol und ebenso aus m-Kresol einen öligen Rückstand. Krystallisirt man denselben aus Benzol um, so erhält man Hydrotoluchinon vom Schmelzpunkt 124°.

Hydrochinoncarbonsäure und deren Homologen werden von derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 81297) in derselben Weise erhalten aus Salicylsäure: Hydrochinoncarbonsäure ($\overset{1}{OH}\,\overset{2}{COOH}\,\overset{4}{OH}$), aus o-Kresotinsäure: Homohydrochinoncarbonsäure ($\overset{1}{CH_3}\,\overset{2}{OH}\,\overset{3}{COOH}\,\overset{5}{OH}$), aus m-Kresotinsäure: Homohydrochinoncarbonsäure ($\overset{1}{OH}\,\overset{3}{CH_3}\,\overset{4}{OH}\,\overset{6}{COOH}$).

180 g Salicylsäure werden in 4 *l* verdünnter Natronlauge (250 g NaOH enthaltend) gelöst. Unter Abkühlen gibt man eine Lösung von 350 g Kaliumpersulfat in 3,5 *l* Wasser hinzu und lässt unter Abkühlen 2 bis 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder erwärmt einige Zeit auf etwa 40°. Nachdem der active Sauerstoff verschwunden ist, was man durch Prüfen einer in der Kälte mit Salzsäure angesäuerten Probe der Lösung mit Jodkaliumstärkepapier erkennt, macht man in der Kälte sauer und schüttelt mit Aether unverändert gebliebene Salicylsäure aus. Man erhitzt sodann zum Kochen, wobei das Zwischenproduct zerfällt. Schüttelt man nun die erkaltete Lösung mit Aether aus, so erhält man als Rückstand in guter Ausbeute Hydrochinoncarbonsäure vom Schmelzp. 196 bis 197°. — In derselben Weise erhält man aus o- und m-Kresotinsäure Säuren, die nach ihrer Bildungsweise als Homohydrochinoncarbonsäuren aufzufassen sind. Die aus o-Kresotinsäure erhaltene Homohydrochinoncarbonsäure schmilzt bei 215°, die aus m-Kresotinsäure erhaltene bei 205°.

Zur Darstellung einer Mononitrosoverbindung des Dimethyl-m-amido-p-kresols soll man nach Leonhardt & Cp. (D. R. P. Nr. 78924) gebundene salpetrige Säure entweder in Form ihrer Verbindungen mit Alkoholradicalen (Aethylnitrit, Amylnitrit) auf Dimethyl-m-amido-p-kresol oder dessen Salze einwirken lassen, oder in Form von Metallnitriten mit den Säuresalzen des Dimethyl-m-amido-p-kresols bei Abwesenheit weiterer Mineralsäure in Reaction bringen.

Zur Darstellung von Nitrosomethyl- bez. äthyl-m-amidokresol werden nach A. Leonhardt & Cp. (D.R.P. Nr. 82 627) 1,5 k reines Monoäthyl-m-amidokresol in 60 *l* Wasser und 1,2 k Salzsäure (30 Proc.) gelöst und die mit Eis gekühlte Lösung mit 8 k einer 10proc. Natriumnitritlösung versetzt. Die Flüssigkeit beginnt sich alsbald rothgelb zu färben und scheidet nach kurzer Zeit das Mononitrosoderivat krystallinisch aus. Der Schmelzpunkt des Nitrosomonomethylamidokresols liegt bei 190°, der des Aethylderivats bei 150°. Beide Producte lösen sich sowohl in Säuren wie in Alkalien unter Bildung von Salzen auf.

Zur Darstellung von Nitroso-m-amido-p-kresol, Nitroso-m-amido-o-kresol oder Nitroso-m-amidophenol werden nach Angabe derselben (D. R. P. Nr. 82 635) statt der im Pat. 78 924 verwendeten Dialkyl-m-amido-p-kresole hier unsubstituirtes m-Amido-p-kresol oder das isomere m-Amido-o-kresol oder das homologe m-Amidophenol der Einwirkung von Amylnitrit in alkalischer Lösung unterworfen. — Es werden z. B. 13 k Amido-p-kresol in 60 *l* Spiritus und 9 *l* Natronlauge von 40° B. gelöst und die auf 0° abgekühlte Lösung langsam mit 13 k Amylnitrit versetzt. Nach etwa 24stündigem Stehen in der Kälte hat sich die Flüssigkeit intensiv rothgelb gefärbt; sie wird nunmehr unter Abkühlung mit Essigsäure schwach übersättigt. Nach weiterem mehrstündigen Stehen hat sich das freie Mononitroso-m-amidokresol als rother Niederschlag abgesetzt. Man filtrirt, wäscht mit Wasser aus und trocknet. — 1 k Amidophenol wird in 0,9 Natronlauge von 30 Proc. und 3 *l* Spiritus gelöst und die von aussen mit Eis gekühlte Lösung allmählich mit 1,4 k Amylnitrit versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich nach und nach intensiv rothgelb und erstarrt nach längerem Stehen zu einem Krystallbrei von Nitrosoamidophenolnatrium, während Amidoazoverbindungen gelöst bleiben. Nach vollständiger Abscheidung wird abgesaugt und mit Spiritus nachgewaschen.

Nach dem ferneren Zusatzpat. 83 432 wird eine Lösung von 7 k salzsaurem Diäthylamidokresol in 2 hl Wasser unter Eiskühlung mit einer wässerigen Lösung von 3 k Nitrit versetzt und die Flüssigkeit unter zeitweisem Umrühren in der Kälte sich selbst überlassen. Nach mehrtägigem Stehen hat sich ein rother krystallinischer Niederschlag abgesetzt; den noch gelösten Theil gewinnt man durch Aussalzen. Das so erhaltene Mononitrosodiäthyl-m-amidokresol zeigt basische und saure Eigenschaften, ganz analog dem Methylderivat des Hauptpat. 78 924. Der Schmelzpunkt des aus Ligroin umkrystallisirten Präparats liegt bei 77°.

Zur Darstellung von alkylirten m-Amidophenolen erhitzen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 82 765) die Amidophenolsulfosäuren III oder IV bezw. deren Monoalkylsubstitutionsproducte in alkalischer oder neutraler Lösung mit alkylschwefelsauren Salzen auf 170 bis 200°. Zur Darstellung von Monoäthyl-m-amidophenol werden 18,9 k Amidophenolsulfosäure IV mit

5,6 k Kalihydrat in wässeriger Lösung neutralisirt, nach dem Verdünnen auf 20 hl 18,5 k äthylschwefelsaures Natrium von 80 Proc. Reingehalt hinzugerührt und 8 bis 10 Stunden im Autoclaven auf 170 bis 180° erhitzt. Dann lässt man erkalten, fällt aus der klaren Flüssigkeit das gebildete Monoäthyl-m-amidophenol mit kohlensaurem Natrium aus und reinigt es auf bekannte Weise. — Zur Darstellung von m-Oxydimethylanilin werden 21,7 k Monomethylamidophenolsulfosäure III (erhalten durch Behandeln der Amidophenolsulfosäure III (1 Mol.) mit 1 Mol. Kali und 1 Mol. Jodmethyl im Autoclaven bei 100 bis 110° in wässeriger Lösung) in 150 *l* Wasser vertheilt, mit 5,6 k Kalihydrat in Lösung gebracht und 16,8 k 80proc. methylschwefelsaures Natrium zugegeben; das Ganze wird im Autoclaven 8 bis 9 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Aus der erhaltenen Lösung lässt sich nach bekannten Methoden das m-Oxydimethylanilin isoliren.

Zur Darstellung von Amidotolylphenylamin wird von denselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 80977) 1 Th. salzsaures op-Toluylendiamin mit 4 Th. p-Toluidin etwa 20 Stunden im Autoclaven auf 260 bis 270° erhitzt. Nach dem Uebersättigen mit Natronlauge wird mit Wasserdampf das unveränderte p-Toluidin abgetrieben, das zurückbleibende Oel noch warm von der wässerigen alkalischen Lösung abgehoben und durch Auskochen mit Wasser von etwa noch unverändertem m-Toluylendiamin befreit; schliesslich wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Salzsäure und viel Wasser zum Sieden erhitzt, bis nichts mehr in Lösung geht. Als Rückstand bleibt gleichzeitig gebildetes p-Ditolylamin, während aus der filtrirten wässerigen Lösung beim Erkalten das in der Kälte schwer lösliche salzsaure Amidoditolylamin (p-Tolyl-p-amido-o-toluidin) in schönen glänzenden Blättchen oder auch platten Nadeln herauskrystallysirt, die in Alkohol sehr leicht, in Aether unlöslich sind und durch reines Wasser dissociirt werden. Aus der heissen salzsäurehaltigen, wässerigen, durch Thierkohle entfärbten Lösung des Chlorhydrates wird die freie Base durch Ammoniak als helles Oel gefällt, das beim Erkalten und Stehen krystallinisch erstarrt. Aus Ligroin krystallisirt die Base in derben, sternförmig gruppirten schneeweissen Prismen vom Schmelzpunkt 69 bis 70°. Sie ist in Aether, Methylalkohol, Aethylalkohol, Benzol sehr leicht, in Ligroin schwer löslich, in Wasser unlöslich. In salzsaurer Lösung lässt sie sich diazotiren, die Diazoverbindung gibt Farbstoffe.

Zur Darstellung von m-Oxyphenyl-p-amido-o-toluidin werden von denselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 82640) gleiche Theile Resorcin und m-Toluylendiamin im Oelbade etwa 12 Stunden lang auf 200 bis 220° erhitzt unter Durchleiten eines langsamen Kohlensäurestromes. Die Reactionsmasse wird mit heissem Wasser und überschüssiger Natronlauge extrahirt, filtrirt, das Filtrat eiskalt mit verdünnter Salzsäure übersättigt, wobei einige Verunreinigungen ausfallen und ungelöst zurückbleiben, wieder filtrirt, im Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Natronlauge unter beständigem Umrühren die überschüssige

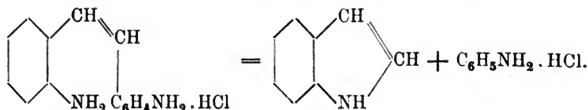
freie Salzsäure neutralisirt, wieder filtrirt und die nun hellgelbe Lösung mit Sodalösung oder Natriumacetat gefällt. Nun wird abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das m-Oxyphenyl-p-amido-o-toluidin ist in kaltem Alkohol ziemlich leicht, in heissem leicht, in verdünntem Alkohol viel schwerer löslich. In Wasser ist es schwer löslich, desgleichen in Benzol. Es krystallisirt aus Wasser, Alkohol oder Benzol in silberglänzenden Blättchen, die bei 177 bis 178° schmelzen. In Ligroin ist es sehr wenig löslich. Das m-Oxyphenyl-p-amido-o-toluidin löst sich mit gleicher Leichtigkeit in verdünnten Mineralsäuren; durch Essigsäure wird es aus den alkalischen Lösungen gefällt. Durch überschüssige Natronlauge wird das Natriumsalz gefällt. Es lässt sich diazotiren, die Diazoverbindung ist leichtlöslich und gibt mit Aminen und Phenolen Farbstoffe. Ferner lässt sich die Base sowohl in saurer als alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen kuppeln.

Säureabkömmlinge von m-Amidoalkyldiamidobenzhydrolen derselben Farbenfabriken (D.R.P.Nr. 79 250). 25,4 k Tetramethyldiamidodiphenylmethan werden in 200 k Schwefelsäure (66° B.) gelöst und mit einem Gemisch von 10,8 k Salpetersäure (40° B.) und 14,2 k Schwefelsäure (66° B.) in der Kälte nitrirt, wobei man zweckmässig die Temperatur nicht über 10° steigen lässt. Dann giesst man in Eiswasser und fällt die Nitroverbindung mit Alkalien oder essigsaurem Natron aus. Sie krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, breiten, rothen Spiessen vom Schmelzpunkt 95°. — Zur Reduction der Mono-Nitroverbindung löst man 30 k derselben in 100 k Salzsäure (20° B.), fügt Eis hinzu und trägt allmählich bei niederer Temperatur 20 k Zinkstaub ein, wobei gut gerührt wird. Sobald die Reduction beendet ist, filtrirt man und fällt mit überschüssiger Natronlauge die Amidoverbindung aus; an der Luft färbt sich dieselbe allmählich röthlich. Aus einem Gemisch von Aether und Ligroin scheidet sie sich in grossen Krystallen vom Schmelzpunkt 96° ab. Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid tritt leicht Acetylirung ein. Man fällt durch Alkali die Acetylbase aus, welche beim Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin in seideglänzenden weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 136° erhalten wird. Die Oxydation geschieht in der Weise, dass 31,1 k Acetylamidotetramethyldiamidodiphenylmethan in 15 k monohydratische Schwefelsäure und 100 k 30proc. Essigsäure gelöst wird und allmählich 160 k 15proc. Bleisuperoxydpaste unter Kühlen eingerührt werden. Die Bildung des Hydrols findet sofort statt unter intensiver Blaufärbung der Lösung. Man filtrirt vom Bleisulfat ab und fällt im Filtrat durch Alkalien das Hydrol als schwach grau gefärbtes Pulver. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt dasselbe bei 162°. In anologer Weise werden andere Säurederivate des m-Amidotetramethyldiamidobenzhydrols bezw. seiner Homologen dargestellt.

Zur Darstellung von m-Amidophenoldisulfosäure erhitzen dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 83 447) Resorcindisulfosäure mit Ammoniak. 3 k resorcindisulfosaures Natrium werden mit 1 k Salmiak und 6 k 15proc. Ammoniak 8 bis 10 Stunden im Auto-

claven auf 33 bis 40 Atm. erhitzt. Der erkaltete Inhalt wird durch Erhitzen concentrirt und vom Ammoniak befreit und noch heiss mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Die gebildete Amidophenoldisulfosäure fällt als saures Natriumsalz in Krystallen aus, die sich beim Erkalten noch vermehren. Durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser kann die Säure gereinigt werden. Sie lässt sich glatt diazotiren und gibt mit Diazoverbindungen Farbstoffe, die sich von den mit Resorcindisulfosäure erhaltenen durch ihren klaren gelben Ton auszeichnen. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure von 60 bis 66° B. auf 90 bis 100 geht sie in die Amidophenolsulfosäure IV über. — Es kann der Salmiak ganz weggelassen oder durch andere Ammoniumsalze ersetzt werden.

I n d o l derselben F a r b e n f a b r i k e n (D. R. P. Nr. 84 578). Es hat sich gezeigt, dass das Monochlorhydrat des o-Diamidostilbens, wenn man es auf höhere Temperaturen, z. B. auf 170 bis 185° erhitzt, in salzsaures Anilin und Indol zerfällt gemäss folgender Gleichung:



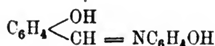
Die Reactionsproducte sind leicht nach bekannten Methoden zu trennen. An Stelle des Monochlorhydrats des o-Diamidostilbens kann man auch ein Gemisch von Bichlorhydrat und freier Base, und zwar in wechselnden Mengen anwenden. Auch Mischungen des Monochlorhydrates mit freier Base können benutzt werden. Als zweckmässig hat es sich erwiesen, die Reaction in luftverdünntem Raume vorzunehmen, da dann die Endproducte abdestilliren und so der Reactionsmasse entzogen werden. — Das Monochlorhydrat des o-Diamidostilbens oder ein gleichmoleculares Gemisch der Base mit dem Bichlorhydrat wird in einem geeigneten Apparate mit Destillationsvorrichtung, der mit einer Vacuumpumpe in Verbindung steht, auf etwa 180 bis 185° erhitzt. Die Reaction erfolgt gemäss obiger Gleichung; das entstandene salzsaure Anilin setzt sich in diesem Falle mit noch unverändertem Diamidostilbenmonochlorhydrat zu freiem Anilin und Diamidostilbenbichlorhydrat um. Letzteres bleibt zurück und kann direct zu einer neuen Operation verwendet werden, während Anilin und Indol überdestilliren und nach den üblichen Methoden getrennt werden können. Zum Beispiel kann man das Gemisch von Anilin und Indol mit verdünnter Salzsäure behandeln, wobei es sofort zu grossen Blättern von reinem Indol erstarrt.

Zur D a r s t e l l u n g von A m i d o p h e n o l und A m i d o k r e s o l - s u l f o s ä u r e n soll man nach K. O e h l e r (D. R. P. Nr. 79 120) an Stelle der in Pat. 74 111 genannten Anilin- und Toluidindisulfosäuren hier die Anilindisulfosäure 1 : 3 : 5 ($NH_2 : SO_3H : SO_3H$) und die o-Toluidindisulfosäure (aus sulfurirtem-o-Nitrotoluol durch Reduction und nach-

folgende Sulfurirung dargestellt) zwecks Gewinnung der Amidophenolsulfosäure V und der Amidokresolsulfosäure IV unter Benutzung des durch Patent Nr. 44 792 geschützten Verfahrens mit Alkalien bei 200 bis 210° verschmelzen.

Zur Herstellung von Amidotriazinen will die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 78006) 21,1 k des Combinationsproductes aus Tetrazodiphenyl und m-Phenylendiamin mit 11 k Benzaldehyd, 22 k concentrirter Salzsäure und 50 k Eisessig auf dem Wasserbad erwärmen bis Lösung eingetreten ist; dann wird in Wasser gegossen, von etwas Ungelöstem abfiltrirt und durch Sodazusatz gefällt. Die Base ist ein hellgraues Pulver, deren Salze in Wasser leicht löslich sind. Die freie Base löst sich leicht in Eisessig, weniger in Alkohol, Aether oder Benzol; aus den beiden letztgenannten Lösungsmitteln scheidet sie sich in undeutlichen körnerartigen Krystallen aus; durch Einwirkung von Nitrit entsteht eine Tetrazoverbindung, welche in Wasser schwer löslich ist und sich in gelben Flocken ausscheidet. — An Stelle des Combinationsproductes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 2 Mol. Metadiamin kann man auch diejenigen gemischten Farbstoffe anwenden, in welchen eine Tetrazoverbindung mit einem Molecül eines Metadiamins und einem Molecül eines anderen Componenten verbunden ist; z. B. 23,3 k des Combinationsproductes aus Benzidin, Salicylsäure und m-Toluylendiamin werden mit 18 k Salzsäure, 50 k Eisessig, 6 k Benzaldehyd auf dem Wasserbad erwärmt. Die Einwirkung geht etwas langsamer von Statten, weshalb längere Zeit zu ihrer Beendigung erforderlich ist. Die Reactionsmasse wird dann in Wasser gegossen; aus der vom Ungelösten abfiltrirten Lösung des Condensationsproductes wird das letztere durch Zusatz von Soda als gelber Niederschlag ausgefällt. Das Triazin ist löslich in verdünnten Säuren und wird durch Alkalien aus diesen Lösungen gefällt; es ist leicht löslich in Eisessig oder Alkohol, weniger leicht in Benzol und nur wenig löslich in Aether, aus dem es in schlecht ausgebildeten körnigen Krystallen erhalten werden kann. Die Diazoverbindung ist ein schwer löslicher gelber Niederschlag.

Verfahren zur Darstellung der Oxybenzylidenverbindungen der p-Amidophenolalkyläther beruht nach der Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 79857) auf der Beobachtung, dass sich das Oxybenzyliden-p-Amidophenol

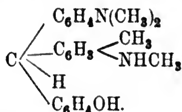


$$C_6H_4 {<}^{OH}_{CH = NC_6H_4OH}$$

durch Alkylirung der dem p-Amidophenolrest angehörenden Hydroxylgruppe in das Malakin (o-Oxybenzyliden-p-Amidophenoläthyläther) oder seine Homologen überführen lässt. Zur Darstellung werden beispielsweise 17 Th. o-Oxybenzyliden-p-Amidophenol in 50 Th. Alkohol und 4,5 Th. Kalihydrat gelöst und mit 9 Th. Bromäthyl erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich der Aether in gelblich gefärbten Blättchen ab,

welcher identisch ist mit dem aus p-Phenetidin und Salicylaldehyd erhaltenen Condensationsproduct.

Oxyleucobasen der Triphenylmethanreihe erhält die Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 82 223) dadurch, dass die Leucosulfosäuren der Triphenylmethanreihe vermittels Aetzalkalien in offenen Gefässen oder unter Druck verschmolzen werden. Oxytrimethyldiamidotriphenyl-o-tolylmethan:



432 Th. trimethyldiamidotriphenyl-o-tolylmethanmonosulfosaures Natron (Condensationsproduct von 1 Mol. Sulfobenzaldehyd mit 1 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Monomethyl-o-toluidin), 450 Th. Aetzkali, 150 Th. Wasser werden in einem Rührautoclaven eine Stunde auf 300 bis 310° und eine Stunde auf 310 bis 320° erhitzt; die Schmelze wird in 2000 Th. Wasser und 1000 Th. Salzsäure eingetragen, zum Austreiben der schwefligen Säure aufgekocht und erkalten gelassen; man filtrirt ab, fällt die Base durch Eingiessen in eine Lösung von 200 Th. Soda in 1000 Th. Wasser, filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser aus, schlämmt den Rückstand mit Wasser auf und bringt ihn durch Zusatz von 180 Th. Aetzkali und 500 Th. Wasser unter Erwärmen auf 80° in Lösung. Hierauf filtrirt man von ausgeschiedenem Rückstand, der wesentlich aus vom Autoclaven herrührendem Eisen besteht, ab, wäscht mit 1000 Th. Wasser und 20 Th. Aetzkali nach, lässt das Filtrat erkalten und fällt durch Zusatz von 250 Th. Salzsäure, filtrirt, wäscht aus, presst und trocknet bei 50°. In analoger Weise werden folgende Basen erhalten:

Oxytetramethyldiamidotriphenylmethan aus dem Condensationsproduct von 1 Mol. Sulfobenzaldehyd mit 2 Mol. Dimethylanilin, oder aus dem Condensationsproduct von Tetramethyldiamidobenzhydrol (in Nachstehendem kurz „Hydrol" genannt) mit benzolmonosulfosaurem Natron. — Oxydimethyldiamido-o-ditolylphenylmethan aus dem Condensationsproduct von 1 Mol. Sulfobenzaldehyd mit 2 Mol. Monomethyl-o-toluidin. — Oxytetramethyldiamidodiphenyl-p-tolylmethan aus dem Condensationsproduct von Hydrol mit p-toluolsulfosaurem Natron. — Oxytetramethyldiamidodiphenyl-o-tolylmethan aus dem Condensationsproduct von Hydrol mit o-toluolsulfosaurem Natron. Wird durch Extraction vermittels Aether gereinigt. — Oxytetramethyldiamidodiphenyl-a-m-xylylmethan aus dem Condensationsproduct von Hydrol mit a-m-xylolsulfosaurem Natron. Wird durch Umlösen in Alkohol gereinigt.

Esterbildung aromatischer Säuren untersuchte Vict. Meyer (Ber. deutsch. 1895, 2773) und Em. Fischer (das. S. 3252).

Zur Herstellung von Phenylendiamindisulfosäure wird von der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 78834) 1 Th. salzsaures m-Phenylendiamin in 5 Th. rauchender Schwefelsäure, 40 Proc. freies Anhydrid enthaltend, unter Kühlung eingetragen; man erhitzt hierauf die Lösung zunächst einige Stunden auf 100°, steigert dann die Temperatur auf 120° und erhält hierbei 6 bis 10 Stunden bez. so lange, bis eine Probe, in der oben angegebenen Weise geprüft, die Beendigung der Sulfurirung anzeigt. Die Masse wird nun in Eiswasser eingetragen und die Schwefelsäure auf bekannte Weise mittels Kalkmilch entfernt. Die aus der Lösung des Kalksalzes durch Umsetzen mit kohlensaurem Natron hergestellte Natronsalzlösung kann direct zur Farbstoffdarstellung verwendet werden. Die freie Disulfosäure lässt sich aus der durch Eindampfen stark concentrirten Lösung ihres Alkali- oder Kalksalzes durch Zusatz überschüssiger Salzsäure, Filtriren und Trocknen des gebildeten Niederschlags gewinnen. (Z. angew. 1895, 93.) Die neue Säure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und stellt aus Wasser krystallisirt ein fast farbloses, fein krystallinisches Pulver dar, welches frei von Krystallwasser ist, während die von Limpricht (a. a. O.) beschriebene Säure leicht lösliche Quadratoctaeder mit 1 Mol. Krystallwasser bildet. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden lassen sich leicht in krystallisirter Form gewinnen; das in grossen Krystallaggregaten krystallisirende Calciumsalz verwittert an der Luft und es hinterbleibt ein luftbeständiges Salz von der Zusammensetzung: $C_6H_2(NH_2)_2(SO_3)_2Ca + 3H_2O$.

Zur Darstellung von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen wird nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 78874) die nach bekannter Methode aus 138 Th. p-Nitranilin dargestellte, etwa 10proc. Lösung des p-Nitrodiazobenzolchlorids in 8000 Th. einer heissen Natronlauge, welche etwa 18 Proc. Natronhydrat enthält, unter beständigem Rühren eingetragen. Aus der so erhaltenen Lösung scheidet beim Erkalten das Natronsalz der neuen Verbindung in gelben Nadeln aus. Man filtrirt und presst und kann durch Umkrystallisiren aus etwa 700 Th. heissen Wassers das Natronsalz des Nitrosamins in wohl ausgebildeten Nadeln erhalten; aus der Mutterlauge kann der in Lösung gebliebene Theil durch Kochsalz vollständig gefällt werden. Wendet man an Stelle von Natronlauge eine Lösung von Kalihydrat an, so scheidet das etwas leichter lösliche, noch schöner krystallisirende Kalisalz aus. In entsprechender Weise lässt sich auch das Barytsalz gewinnen; ebenso kann man auch das Kalksalz durch Anwendung von Kalkmilch erhalten. Für die Darstellung der Erdalkalisalze ist es vortheilhafter, in kalter Flüssigkeit zu arbeiten. Andererseits können die verschiedenen Salze auch durch doppelte Umsetzung aus dem Natronsalz dargestellt werden, dessen wässerige Lösung zu diesem Zweck mit concentrirten Lösungen der Chloride der betreffenden Metalle versetzt wird. Für die Praxis ist es nicht nöthig, das Nitrosaminsalz in so schön krystallisirter Form darzustellen, wie es nach

obigem Beispiel erhalten wird, da dasselbe auch in krystallinischer Form vollkommen haltbar ist. Man trägt dann die Lösung der Diazoverbindung in so viel kalte Natronlauge von etwa 24° B. ein, dass zum Schluss noch ein Ueberschuss von Alkali vorhanden ist, fällt hierauf mit Kochsalz, filtrirt und presst. Die fast augenblicklich erfolgende Vollendung der Umwandlung der Diazoverbindung in das Nitrosamin ist daran zu erkennen, dass die alkalische Lösung, mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol vermischt, auch bei längerem Stehen keinen Farbstoff bildet. — Zur Umwandlung der Diazoperbromide in Nitrosaminsalze wird das nach bekannter Methode aus 138 Th. p-Nitranilin hergestellte Nitrodiazobenzolperbromid in feuchtem Zustande in 8000 Th. einer kalten oder warmen Natronlauge, welche etwa 18 Proc. Natronhydrat enthält, unter beständigem Umrühren eingetragen. Das Perbromid löst sich mit gelber Farbe in der Natronlauge auf und ist nach beendigtem Eintragen vollständig verschwunden, die erhaltene gelbe Lösung gibt mit β-Naphtolnatrium keinen Farbstoff mehr. Aus dieser Lösung krystallisirt beim Stehen das Nitrophenylnitrosaminnatrium in prächtigen gelben Nädelchen; der noch in Lösung befindliche Theil kann mittels Kochsalz abgeschieden werden. Für die Darstellung reinen p-Nitrophenylnitrosamins ist die Anwendung eines reinen Ausgangsmaterials nicht erforderlich; man kann vielmehr dazu auch ein p-Nitranilin verwenden, welches o- und m-Nitranilin noch in reichlicher Menge enthält, da die Abtrennung der Nitrosamine dieser isomeren Nitraniline bei der nach obigen Angaben ausgeführten Darstellungsweise sich in Folge der grossen Löslichkeit ihrer Salze mit der grössten Leichtigkeit und vollkommener Schärfe vollzieht. — Zur Darstellung des freien Nitrosamins werden 10 Th. des Natronsalzes des Nitrophenylnitrosamins in der 25fachen Menge kalten Wassers gelöst; zu der Lösung gibt man 30 Th. einer 6proc. Salzsäure; das sich sofort ausscheidende Nitrosamin wird auf dem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen; es dient, in feuchtem Zustand weiter verarbeitet, zur Darstellung der Salze des Nitrodiazobenzols. Die Ueberführung der Diazoverbindungen anderer primärer aromatischer Basen, welche eine oder mehrere Nitrogruppen oder mehrere Halogene oder verschiedene solcher Gruppen gleichzeitig enthalten, in Nitrosamine und deren Salze geschieht in gleicher Weise, wie sie für das p-Nitranilin beschrieben wurde; die Abscheidung des gebildeten Nitrosamins erfolgt je nach den Löslichkeitsverhältnissen nach einer der oben angeführten Methoden; in den meisten Fällen führt die Abscheidung mittels Kochsalz oder Natronhydrat am einfachsten zum Ziel.

Die Darstellung von Diazoverbindungen aus Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen gestaltet sich nach der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 80263) sehr einfach, wenn man anstatt der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Amine und Phenole die in der Patentschrift 78874 genannten Salze von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen benutzt. Wird z. B. die wässerige Lösung etwa des Natron-

salzes des p-Nitrophenylnitrosamins mit verdünnter Essigsäure oder Mineralsäure in dem Verhältniss 1 : 1 Mol. versetzt, so erhält man eine Ausscheidung von schwer löslichen, schwefelgelben Krystallen des p-Nitrophenylnitrosamins, welches sich in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe löst, in alkalischer Lösung jedoch nicht mit Basen und Phenolen reagirt. Auf Zusatz von Essigsäure oder Mineralsäure in dem Verhältniss von 1 Mol. Natronsalz des Nitrosamins zu 2 Mol. Säure oder eines Ueberschusses der letzteren tritt nach und nach Lösung ein, und diese Lösung enthält dann die Diazoverbindung des p-Nitranilins.

Darstellung von Nitrosaminen beschreibt eingehend dieselbe Fabrik (D. R. P. Nr. 81 134, 81 202, 81 203, im Anschluss an Pat. 78 874). Nach dem ferneren Zusatzpat. 81 204 und 81 206 gehen die Diazoverbindungen einer grossen Reihe von Basen durch die Einwirkung von Alkalien in die Alkalisalze der entsprechenden Nitrosamine über, wobei als Ausgangsmaterial sowohl Säure- und Alkalisalze der Diazoverbindungen als auch deren Bromadditionsproducte, die sog. Tribromide, dienen können. Es hat sich gezeigt, dass für den gleichen Zweck auch die Nitrosoverbindungen der Säureanilide ein- und zweibasischer Säuren (O. Fischer, Ber. 9, 463, 10, 959; H. v. Pechmann, Ber. 25, 3505) verwendet werden können, indem dieselben bei geeigneter Behandlung das Säureradical abspalten und in Diazoverbindungen bez. Nitrosamine übergehen. — 1 Th. des Nitrosoacetanilids wird, mit Wasser befeuchtet, in 60 Th. Kalilauge von 70 Proc. eingerührt und auf 40 bis 50° erwärmt, bis eine Abnahme der in der Flüssigkeit suspendirten Substanz nicht mehr zu erkennen ist. Die so erhaltene Lösung zeigt alle Eigenschaften einer alkalischen Lösung des Diazobenzolkaliums und gibt nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von β-Naphtolnatrium Farbstoff. Man steigert hierauf die Temperatur auf 120° und erhitzt, bis eine in Wasser gelöste Probe mit einer Lösung von β-Naphtolnatrium keinen Farbstoff mehr gibt. — In diesem Beispiel kann mit gleichem Erfolg die Nitrosoverbindung des Acetanilids durch diejenige des Formanilids, des Oxanilids, des Benzanilids oder des Carbanilids, welche bei der Einwirkung salpetriger Säure auf eine Lösung bez. Suspension von Carbanilid in Eisessig erhalten wird, ersetzt werden. Verwendet man die Nitrosoverbindung der Säurederivate des o-Toluidins, p-Toluidins, p-Anisidins und des α-Naphtylamins, so erhält man die Nitrosamine der entsprechenden Basen. — In einigen Fällen, z. B. bei Nitrosoacetanilid, kann man auch so verfahren, dass man den angefeuchteten Nitrosokörper in die auf 120 bis 130° erhitzte Kalilauge einträgt, wobei, ohne dass Diazobenzolkalium als Zwischenproduct nachweisbar ist, das Phenylnitrosaminkalium direct entsteht. — Zur Ueberführung der Tetrazoverbindungen in Dinitrosamine werden 10 Th. einer 25proc. Lösung von Dimethoxytetrazodiphenylchlorid (aus o-Dianisidin) in ein Gemisch von 20 Th. Natronhydrat und 20 Th. Wasser eingetragen. Man fügt hierauf 15 Th. Natronhydrat hinzu und erhitzt das Gemisch auf freiem Feuer unter Rühren, bis eine mit Wasser verdünnte Probe mit β-Naphtolnatrium keinen Farbstoff mehr

gibt. Dieser Punkt pflegt einzutreten, sobald die Temperatur der Schmelze auf 140 bis 150° gestiegen ist. Die Aufarbeitung wird in der Weise vorgenommen, dass man die auf unter 100° abgekühlte Schmelze, aus welcher das Nitrosamin ausgeschieden ist, in der erforderlichen Menge heissen Wassers löst und die Lösung erkalten lässt, wobei das Natronsalz des Dimethoxydiphenyldinitrosamins auskrystallisirt.

Ferneres Zusatzpat. 84 389. Ersetzt man in Pat. 81 202 die Diazoverbindung des Anilins durch diejenige des β-Naphtylamins, so wird das Kaliumsalz des β-Naphtylnitrosamins erhalten; man kann auch das Verfahren in der Weise modificiren, dass man die Lösung der Diazoverbindung in die erhitzte Lauge einträgt. Das Natriumsalz ist wie bei anderen Nitrosaminen primärer Basen auch hier schwerer löslich als das Kaliumsalz und daher zur Abscheidung besonders geeignet. — 10 Th. einer 10proc. Lösung von β-Diazonaphtalinchlorid werden in eine auf 120° erhitzte Lösung von 25 Th. Kalihydrat in 5 Th. Wasser unter gutem Röhren langsam eingetragen, wobei das in der concentrirten Kalilauge sehr schwer lösliche Nitrosaminkalium sich an der Oberfläche in Form glänzender grauer Körner abscheidet. Nach dem Eintragen der Diazolösung wird die Temperatur der Schmelze noch so lange auf 120° gehalten oder auf 150° gesteigert, bis mit Hilfe der Naphtolprobe Diazonaphtalinkalium nicht mehr nachweisbar ist. Das abgeschiedene β-Naphtylnitrosaminkalium wird noch heiss von der Mutterlauge getrennt und nach dem Pressen zur weiteren Reinigung in Wasser gelöst und mit Kochsalz als Natriumsalz in kleinen perlmutterglänzenden Krystallen gefällt. — 50 Th. einer 20proc. wässerigen Paste der Nitrosoverbindung des Acet-β-naphtalids werden in 140 Th. gepulverten Kalihydrats eingerührt und damit verarbeitet, bis ein gleichmässiger dicker Brei entstanden ist. Dieser wird sodann auf 120 bis 130° erhitzt, bis eine Probe nach dem Verdünnen mit Wasser mit α-Naphtolnatriumlösung keinen Farbstoff mehr gibt, was nach etwa 15 Minuten langem Erhitzen der Fall ist. Nachdem die Masse auf 50° abgekühlt ist, wird das β-Naphtylnitrosaminkalium durch Absaugen und Pressen von der Kalilauge abgetrennt. Durch Lösen in Wasser und Filtriren kann man das β-Naphtylnitrosaminkalium von einer geringen Menge unlöslichen Nebenproductes trennen und aus der Lösung durch Kalihydrat als Kalisalz oder durch Natronhydrat oder Kochsalz in der Form des schwerer löslichen Natronsalzes abscheiden. Die Bildung des β-Naphtylnitrosaminkaliums findet auch schon bei Temperaturen unterhalb 100°, jedoch bedeutend langsamer statt.

Amidophenolabkömmlinge. Nach A. Wohl (D. R. P. Nr. 83 433) können durch Kochen mit Säuren Hydroxylaminderivate, welche aromatische Reste als Substituenten am Stickstoff enthalten, wie z. B. Phenylhydroxylamin u. s. w., in p-Amidophenolderivate umgewandelt werden, sofern eine Substitution in p-Stellung zur Hydroxylamingruppe dies nicht unmöglich macht. 10 k Phenylhydroxylamin werden z. B. in einem Gemisch von 200 k conc. Schwefelsäure und 200 k Eis gelöst. Dann wird auf 1 cbm Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, filtrirt und 1 Stunde

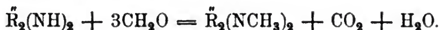
gekocht. Das p-Amidophenol gewinnt man nach dem Neutralisiren mit Soda, wozu 225 k nöthig, durch Ausschütteln mit Benzol oder, weniger praktisch, mit Aether. Das p-Amidophenol scheidet sich beim Abdestilliren der vorher zweckmässig getrockneten Lösungen in krystallinischem Zustande aus und wird nach üblicher Methode gereinigt.

Aromatische Hydroxylaminverbindungen werden von A. Wohl (D. R. P. Nr. 84 138) dargestellt durch Reduction aromatischer Nitroderivate in neutraler Lösung mittels Wasser und fein vertheilter Metalle, bei Gegenwart oder Ausschluss von lösenden Mitteln (Alkoholen, Glycerin u. dgl.) oder von Neutralsalzen (Chlornatrium, Chlorcalcium u. dgl.). 100 Th. Nitrobenzol und 10 Th. $CaCl_2$ werden in 400 Th. 60proc. Alkohol gelöst bei Siedehitze, dann möglichst rasch 150 Th. Zinkstaub eingetragen, wobei die Reaction ohne Wärmezufuhr verläuft; schliesslich wird noch einige Zeit im Wasserbade erwärmt, bis das Auftreten des Anilins beginnt (Chlorkalkreaction). Nach dem Filtriren von Zinkhydroxyd wird im Vacuum abdestillirt, bis sich zwei Schichten bilden, worauf die Masse in Eis gestellt wird. Das ausgeschiedene Hydroxylamin wird abgesaugt, gepresst, mit Ligroïn gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. Das reine Phenylhydroxylamin C_6H_5NHOH bildet weisse glänzende Nadeln, schmilzt (aus Benzol) bei 82°, löst sich in etwa 10 Th. heissen und etwa doppelt so viel kalten Wassers, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, heissem Benzol und Ligroïn. — Für p-Tolylhydroxylamin werden 100 Th. p-Nitrotoluol und 20 Th. $CaCl_2$ in 1700 Th. 70proc. Alkohol gelöst, mittels 120 Th. Zinkstaub reducirt. Das Aufarbeiten im Uebrigen geschieht wie beim Phenylhydroxylamin, und auch hier verläuft die Reaction ziemlich energisch. Das p-Tolylhydroxylamin ist wie das Phenylhydroxylamin in allen Solventien, ausgenommen Ligroïn, sehr leicht löslich und krystallisirt in fettig anzufühlenden Blättchen vom Schmelzpunkt 94°, welche gleichfalls Tendenz zeigen, sich zu zersetzen.

Darstellung einer Thiobase des Diamidodiphenylmethans nach A. Thauss (D. R. P. Nr. 80 223) beruht auf der Beobachtung, dass das p-Diamidodiphenylmethan analog dem p-Toluidin beim Verschmelzen mit Schwefel eine Thiobase liefert, die von ungebeizter Baumwolle fixirt wird und sich auf der Faser diazotiren und combiniren lässt. Zur Darstellung der Thiobase wird das Gemisch von 4 bis 5 Th. Diamin und 1 Th. Schwefel im Oelbade unter Anwendung eines Rührers 6 bis 8 Stunden auf 140 bis 180° erhitzt. Die erkaltete braunrothe Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure übergossen, bis die über dem ausgefällten Chlorhydrate stehende Flüssigkeit farblos erscheint. Das ausgeschiedene Salz wird durch nochmaliges Fällen mit Salzsäure gereinigt. Durch Alkali wird die freie Base in bräunlich-gelben Flocken abgeschieden. Die Thiobase ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich, aus Alkohol wird sie durch wenig Wasser gefällt. Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht mit brauner bis violettrother Farbe löslich, wird jedoch schon durch wenig Salzsäure ausgeschieden. Baumwolle

fixirt das Salz mit seiner Lösungsfarbe, die in Berührung mit Alkali in diejenige der freien Base umschlägt.

Methylirte Diamine erhält W. Eschweiler (D. R. P. Nr. 80 520) mit Formaldehyd:



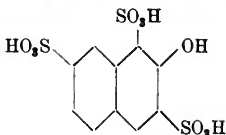
$$\overset{\prime\prime}{R}_2(NH)_2 + 3CH_2O = \overset{\prime\prime}{R}_2(NCH_3)_2 + CO_2 + H_2O.$$

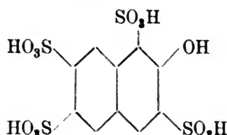
Formaldehyd kann in wässeriger Lösung angewendet werden; auch kann man statt dessen ein Gemenge von Oxymethylen und Wasser oder Paraformaldehyd und Wasser oder auch Oxymethylen oder Paraformaldehyd ohne Wasser benutzen. Die Reaction beginnt langsam schon bei Wasserbadtemperatur; zur genügend raschen Vollendung hat sich eine Temperatur von 130 bis 160° als nothwendig erwiesen. Am besten wird daher die Operation in Autoclaven oder anderen geschlossenen Gefässen (Röhren, Druckflaschen) vorgenommen, welche eine Steigerung der Temperatur auf 160° ermöglichen. — Will man nach diesem Verfahren beispielsweise Dimethyldiäthylendiamin herstellen, so mischt man 1 k Diäthylendiamin mit mindestens 1047 g Formaldehyd, den man am einfachsten in Form der käuflichen 40proc. Lösung anwendet. Die Mischung erhitzt man im Antoclaven bis 150° steigend. Ein drei- bis sechsstündiges Erhitzen genügt, um die Umwandlung zu einer vollständigen zu machen. Nach dem Erkalten scheidet man durch Zusatz von Kalihydrat die Base aus, trocknet in bekannter Weise mit festem Kalihydrat und metallischem Natrium und destillirt.

Naphtalinabkömmlinge. Naphtolsulfosäuren der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. Nr. 78 569). Die Sulfosäuren des β-Naphtols, welche eine Sulfogruppe in der α-Orthostellung zur Hydroxylgruppe enthalten, verlieren diese Sulfogruppe äusserst leicht und zwar schon beim Kochen mit angesäuertem Wasser, um in die entsprechenden, um eine Sulfogruppe ärmeren β-Naphtolderivate überzugehen. Solche β-Naphtolsulfosäuren mit α-Sulfogruppen in der Orthostellung zur Hydroxylgruppe sind bislang nicht bekannt geworden. Zwei Vertreter derselben, und zwar eine Tri- und eine Tetrasulfosäure werden durch Behandeln von β-Naphtol-δ-mono- oder -disulfosäure (F) mit rauchender Schwefelsäure erhalten. (Vgl. Z. angew. 1895, 649.)

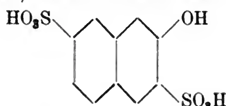
Bei Anwendung der vier- bis dreifachen Menge rauchender Schwefelsäure von etwa 30 Proc. Anhydritgehalt und bei einer Temperatur von etwa 100° erhält man nach 8 bis 10stündiger Einwirkung ein Gemisch der Tri- und Tetrasulfosäure. Man kann indessen den Sulfirungsprocess auch so leiten, dass nur eine Säure in weitaus vorliegender Menge entsteht. Die Säuren lassen sich mit Hülfe ihrer Baryumsalze trennen, da das Baryumsalz der Tetrasulfosäure schwerer in Wasser löslich ist, als das der Trisulfosäure. Die Trisulfosäure entsteht fast quantitativ, wenn man 1 Th. β-naphtol-δ-sulfosaures Natrium in 3 Th. rauchende Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt einträgt und das Ganze dann so lange auf 80 bis 90° erhitzt, bis eine auf Eis gegossene und mit Soda alkalisch gemachte Probe mit Diazoverbindungen keinen Farbstoff mehr gibt. Zur

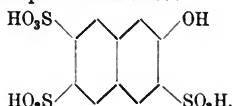
Darstellung der Tetrasulfosäure wendet man am besten auf 1 Th. β-naphtol-δ-sulfosaures Natrium 4 Th. rauchende Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt an und erhitzt 8 bis 10 Stunden auf 120 bis 130°. — Nach den Untersuchungen kommen dieser Trio- sowie der Tetrasulfosäure die Constitutionsformeln:





zu. Beide Säuren verlieren, wenn man sie nach dem vorliegenden Verfahren mit angesäuertem Wasser kocht, sehr leicht ihre α-Sulfogruppe und man erhält so aus der β-Naphtoltrisulfosäure: β-Naphtol-δ-disulfosäure, aus der Tetrasulfosäure eine neue β-Naphtoltrisulfosäure:





β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3\beta_4$-trisulfosäure. 1 Th. β-naphtoltetrasulfosaures Natrium wird mit 6 bis 10 Th. 10proc. Salzsäure 1 Stunde unter Rückfluss gekocht. Die klare Lösung gibt beim Erkalten einen weissen Krystallbrei des in Salzsäure ziemlich schwer löslichen Natriumsalzes der neuen β-Naphtoltrisulfosäure. Die von dem auskrystallisirten Salz abgesaugte Mutterlauge gibt beim Einengen noch eine weitere geringe Krystallisation. Die Ausbeute ist annähernd die berechnete. Es ist nicht nöthig, die β-Naphtoltetrasulfosäure erst in fester Form zu isoliren; man kann vielmehr mit Vortheil die Sulfirungsmasse der β-Naphtol-δ-mono- oder -disulfosäure direct nach dem Verdünnen mit Wasser zur Abspaltung der Sulfogruppe kochen. Die neue β-Naphtoltrisulfosäure unterscheidet sich von der durch Sulfiren von β-Naphtol-δ-mono- oder -disulfosäure erhaltenen β-Naphtoltrisulfosäure, sowie von der Tetrasulfosäure vor allem dadurch, dass sie wieder die Fähigkeit besitzt, sich mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen zu combiniren. Durch diese Eigenschaft ist auch erwiesen, dass in der That die in α-Orthostellung zur Hydroxylgruppe befindliche Sulfogruppe abgespalten worden ist.

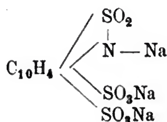
Substituirte Naphtylendiamine derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 78 854, Zus. zu 75 296, J. 1894, 593). 30 k Phenyl-α_1-naphtylamin-β_2-sulfosäure werden mit 120 k p-Toluidin und 30 k salzsaurem p-Toluidin 4 bis 5 Stunden auf 150 bis 170° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit überschüssiger Sodalösung versetzt und das p-Toluidin abgetrieben. Das Phenyltolyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin

bleibt als Oel zurück und wird mittelst des salzsauren Salzes gereinigt. Man löst das Oel in der gerade nöthigen Menge warmen Alkohols auf und setzt etwa das gleiche Volumen concentrirter Salzsäure hinzu. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz in Form glänzender gelber Nädelchen oder Blättchen aus. In kaltem und heissem Wasser ist es nahezu unlöslich. Es gibt dabei unter Dissociation Salzsäure an das Wasser ab. In warmem Alkohol und Eisessig ist das salzsaure Salz mässig löslich. In warmem Alkohol löst sich die Base sehr leicht mit grüner Fluorescenz. Bei der Condensation mit Nitrosodimethylanilin entsteht ein blauvioletter basischer Farbstoff. — In obigem Beispiel kann man auch das salzsaure p-Toluidin fortlassen und z. B. 30 k Phenyl-α_1-naphtylamin-β_2-sulfosäure mit 180 Th. p-Toluidin auf 160 bis 170° mehrere Stunden lang erhitzen. Die Aufarbeitung ist genau wie oben angegeben wurde. Setzt man an Stelle des p-Toluidins Anilin und verfährt im Uebrigen in derselben Weise, so gelangt man zu dem im Haupt-Patent beschriebenen Diphenyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin. — Es wurde weiter gefunden, dass in dem charakterisirten Verfahren an Stelle der Phenyl- und Tolylnaphtylaminsulfosäuren auch die durch Alkyle der Fettreihe substituirten Naphtylaminsulfosäuren Verwendung finden können. Dieselben können durch Erhitzen der obengenannten Naphtylaminsulfosäuren mit alkylschwefelsauren Salzen, Alkylhalüren u. s. w. unter Zusatz von Alkalien nach dem Verfahren des Pat. 41 506 erhalten werden.

Darstellung eines Gemisches zweier Dioxynaphtalindisulfosäuren der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D. R. P. Nr. 79 054). Im Patent 40 893 ist die Ueberführung von Naphtalintetrasulfosäure in Naphtoltri- und Dioxynaphtalindisulfosäure beschrieben, jedoch war das Ausgangsproduct kein einheitlicher Körper. Inzwischen ist jedoch die Reindarstellung der Tetrasulfosäure durch Erhitzen der $\beta_1\beta_3$-Naphtalindisulfosäure mit Sulfurirungsmitteln gelungen. — 100 k naphtalintetrasulfosaures Natrium werden mit 160 k Natronlauge (60proc.) 8 Stunden im Druckkessel auf 200° erhitzt. Nach dem Lösen der Schmelze in 250 k Salzsäure von 21° B. und 150 *l* Wasser krystallisirt die eine Isomere, welche als „Rothsäure“ bezeichnet werden soll, in langen haarfeinen Nadeln aus, die concentrisch gruppirt sind. Die neutralen Salze dieser Säure fluoresciren in Lösung violett. Ihre Menge beträgt 30 Proc. In der Mutterlauge befindet sich die andere als „Gelbsäure“ bezeichnete Isomere. Durch Sättigung ihrer Lösung mit Chlorkalium entsteht das Kalisalz, welches schwerer als das Natronsalz löslich ist und in weissen Blättchen auskrystallisirt. Ihre Menge beträgt 70 Proc. Die neutralen Salze dieser Säure zeigen eine intensiv gelbe Lösung mit starker grüner Fluorescenz. An Stelle von Natron kann zur Schmelze Kali verwendet werden. Die Schmelztemperatur kann von 180 bis 240° schwanken, und die Operation des Verschmelzens lässt sich auch in offenen Gefässen vornehmen. Ferner kann man für die Tetrasulfosäure auch eine entsprechende Menge der aus derselben

durch Verschmelzen mit Alkalien zunächst entstehenden Naphtoltrisulfosäuren verwenden. — Beide Dioxynaphtalindisulfosäuren geben mit Diazoverbindungen Farbstoffe, und zwar die „Gelbsäure“ nur in alkalischen Lösungen, die „Rothsäure“ auch in essigsaurer Lösung; z. B. erzeugt Diazobenzolchlorid mit Gelbsäure einen in saurer und alkalischer Lösung gelben Farbstoff, mit Rothsäure einen sauer blauroth, alkalisch violett löslichen Farbstoff. — Die als Ausgangsmaterialien dienenden beiden Säuren, die Naphtalintetra- und die Naphtoltrisulfosäure, lassen sich in folgender Weise darstellen: 100 k $\beta_1 \beta_3$-naphtalindisulfosaures Calcium (bei 200° getrocknet) werden mit 300 k rauchender Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt zuerst 4 Stunden auf 90° erhitzt, wobei sich Trisulfosäure bildet, sodann wird der Sulfirkessel, um einem Verlust an Anhydrid vorzubeugen, verschlossen, die Temperatur auf 260° gesteigert und hier 6 Stunden gehalten. Nach dem Erkalten ist die Masse vollständig mit derben Krystallen durchsetzt. Sie wird in Wasser gelöst, mit Kalk neutralisirt, das Kalksalz mit Soda umgesetzt und die Lösung des Natronsalzes bis auf ungefähr 300 *l* eingedampft. Wenn jetzt der kochenden Lösung Kochsalz hinzugefügt wird, so scheidet sich das Natriumsalz der Tetrasulfosäure in der Hitze als schwerer sandiger Niederschlag ab und wird durch Filtration gewonnen. — 100 k naphtalintetrasulfosaures Natrium werden mit 50 k Natron und 280 k Wasser 8 Stunden auf 180° im Druckkessel erhitzt. Die entstehende hellgelbe Lösung wird mit 125 k Salzsäure von 21° B. versetzt und so weit eingedampft, dass eine gesättigte Kochsalzlösung entsteht. Das saure naphtoltrisulfosaure Natron krystallisirt dann allmählich aus.

Naphtsultamdisulfosäuren erhalten dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 79566) durch Behandeln mit Perinaphtylaminsulfosäuren mit rauchender Schwefelsäure. 300 Th. des sauren Natriumsalzes der α_1-Naphtylamin-$\alpha_2 \alpha_4$-disulfosäure werden in 600 Th. rauchende Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt allmählich eingerührt, wobei Lösung stattfindet. Beim Erwärmen dieser Lösung bis gegen 80 oder 90° erstarrt dieselbe zu einer festen weissen Masse. Man erhitzt noch so lange weiter, bis eine herausgenommene Probe nach dem Verdünnen mit Wasser keine Diazoverbindung mehr liefert und beim Versetzen mit Diazobenzolsulfosäure keinen Farbstoff mehr gibt. Sobald dieser Punkt eingetreten ist, trägt man das Product in Eiswasser ein, versetzt mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction, filtrirt vom ausgeschiedenen Gyps ab und dampft das Filtrat ein. — Will man das Natriumsalz gewinnen, so fällt man aus der Lösung des Calciumsalzes durch Sodalösung das Calcium aus, filtrirt ab und verdampft das Filtrat zur Trockne. — Beim Versetzen der heissen concentrirten Lösung des Natriumsalzes mit Alkohol und nachherigem Abkühlen scheidet sich das Salz fast vollkommen in glänzenden, krystallwasserhaltigen, grossen gelben Blättern ab, die sich leicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren lassen. — Bei der Analyse lieferte dieses Natriumsalz Zahlen, welche auf die Formel



stimmten.

Nach Zusatzpat. 84 139 soll die durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf α_1-Naphtylamin-$\beta_2\,\beta_3\,\alpha_4$-trisulfosäure oder deren Salze erhaltene Sulfirungsmasse nach dem Verdünnen unter Vermeidung längeren Erhitzens aufgearbeitet werden. 1 Th. trockenes Natriumsalz der α_1-Naphtylamin-$\beta_2\,\beta_3\,\alpha_4$-trisulfosäure wird in 5 bis 6 Th. rauchende Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt allmählich eingerührt. Die Masse wird auf 80° erwärmt und, sobald eine herausgenommene Probe nach Zusatz von Eis keine salpetrige Säure mehr aufzunehmen vermag, in Eiswasser gegossen. Die erhaltene saure Lösung wird unter Vermeidung längeren Erwärmens oder Kochens mit Kalkmilch versetzt, die Lösung des naphtsultamtrisulfosauren Calciums vom Gyps abgesaugt, das Calciumsalz mit Soda ins Natriumsalz verwandelt und die Lösung derselben eingedampft.

N a p h t s u l t a m t r i s u l f o s ä u r e n. Verwendet man nach Zusatzpat. 84 140 statt der α-Naphtylaminsulfosäuren, welche in der Peristellung zur Amidogruppe eine Sulfogruppe enthalten, die α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\,\beta_3\,\alpha_4$-trisulfosäure, die aus Naphtalin-$\alpha_2\,\beta_3\,\alpha_4$-trisulfosäure durch Nitriren und Reduciren erhalten werden kann, so gelangt man in ganz analoger Weise zu einem Derivate des Naphtsultams, und zwar, indem zugleich noch eine weitere Sulfogruppe eintritt, zu einer neuen Naphtsultamtrisulfosäure. — α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\,\beta_3\,\alpha_4$-trisulfosäure (in Form des sauren Natriumsalzes) wird in 6 Th. rauchende Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt eingetragen und das Ganze in einem geeigneten Gefäss im Oelbade auf 80 bis 90° (Temperatur im Oel) so lange erwärmt, bis eine Probe kein Natriumnitrit mehr aufzunehmen vermag. Die Sulfirungsmasse erstarrt dabei zu einem grauen Krystallbrei. Sie wird nun in üblicher Weise verarbeitet, d. h. in Wasser gegossen, die erhaltene Lösung gekalkt, die Calciumsalzlösung filtrirt und mit Soda versetzt und die resultirende Natriumsalzlösung eingeengt, bis eine herausgenommene Probe beim Ansäuern zu einem Krystallbrei erstarrt. Es wird dann die ganze Lösung angesäuert und das ausfallende saure Natriumsalz der Sultamsulfosäure auf einem Filter gesammelt. — Dieses Salz bildet in Wasser leicht lösliche feine Nädelchen, die in Salzsäure schwer löslich sind. Die Lösungen in Wasser und noch mehr die in wässerigen Alkalien sind wie die aller Sultamsulfosäuren intensiv gelb gefärbt und zeigen eine starke grüne Fluorescenz. Die Gelbfärbung verschwindet bei Ueberschuss von Mineralsäure. Das neutrale Natriumsalz ist äusserst leicht löslich und wird aus seinen Lösungen durch Alkohol zunächst als dunkelgelbes Oel gefällt, welches beim Stehen zu Krystallen erstarrt, die wohl-

ausgebildeten Parallelogrammen gleichen. Auch das saure und das neutrale Bariumsalz sind leicht löslich. Letzteres erhält man als citrongelbes Krystallpulver. Die Säure ist indifferent gegen salpetrige Säure. Mit diazotirter Sulfanilsäure combinirt sie sich langsam zu einem orangerothen Farbstoff.

Darstellung der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D. R. P. Nr. 80 315). Nach dem Verfahren des Hauptpatentes Nr. 71 836 erhält man durch Verschmelzen der α_1-Naphtylamin-$\alpha_2 \alpha_4$-disulfosäure mit Aetzalkalien bei Temperaturen über 200° die $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure. Dabei entstehen aber zunächst die Salze der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure, die schliesslich unter Ammoniakentwickelung in die Salze der Dioxysäure übergehen, zu deren Darstellung man auch von der Amidonaphtolsulfosäure ausgehen kann. Zur Durchführung der Reaction erhitzt man mit concentrirten oder verdünnten Alkalien auf höhere Temperatur. — 1 Th. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure (die z. B. durch Verschmelzen von 1 Th. α_1-naphtylamin-$\alpha_2 \alpha_4$-disulfosauren Natrium [Pat. 40 571] mit 4 bis 5 Th. Kali und 1 Th. Wasser bei 190° und Lösen der Schmelze in verdünnter Salzsäure gewonnen werden kann) wird mit 2 Th. Natron unter Zusatz von 0,2 Th. Wasser so lange auf 220 bis 250° erhitzt, bis die Schmelze nicht mehr nach Ammoniak riecht. Die Aufarbeitung erfolgt in der im Hauptpatente angegebenen Art und Weise. Bei Verwendung verdünnter Alkalien arbeitet man zweckmässig in geschlossenen Gefässen und erhitzt ebenfalls auf Temperaturen über 200°. Der vorhandene Druck ist von der Concentration der angewendeten Lauge abhängig. Man kann beispielsweise die Amidonaphtolsulfosäure mit einer 5proc. Natronlauge im Druckkessel 8 Stunden lang bei einem Druck von 22 Atm. erhitzen, um zur $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure zu gelangen. Die Concentration der Alkalilauge kann so gering sein, dass sich nur ein Salz der Amidonaphtolsulfosäure bildet, und man kann demgemäss zur Darstellung der Dioxysäure auch die Salze der Amidonaphtolmonosulfosäure mit Wasser allein unter Druck erhitzen.

Zur Darstellung von Trioxynaphtalinsulfosäure erhitzen dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 80 464) Naphtalin-$\beta_1 \beta_3$-disulfosäure mit rauchender Schwefelsäure auf etwa 260°. Man erhält so eine einheitliche Tetrasulfosäure, während bei directer energischer Sulfirung des Naphtalins mindestens zwei isomere Naphtalintetrasulfosäuren gebildet werden. Beim Verschmelzen mit Alkalien bei ungefähr 180° liefert die obige Tetrasulfosäure eine einheitliche Naphtoltrisulfosäure, bei 200° ein Gemenge von zwei isomeren Dioxynaphtalindisulfosäuren, welche, mit Aetzalkalien bei Temperaturen über 260° verschmolzen, eine und dieselbe Trioxynaphtalinmonosulfosäure geben. — 1 Th. naphtalintetrasulfosaures Natrium wird mit 2 Th. Kali auf 280° erhitzt. Die Schmelze wird nach beendeter Reaction in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Das trioxynaphtalinmonosulfosaure Kalium fällt dabei in derben Nadeln aus. Die neutralen Salze der Trioxy-

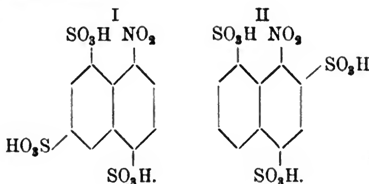
naphtalinmonosulfosäure lösen sich in Wasser mit rother Farbe und schwach blauer Fluorescenz. Die Lösung des sauren Salzes in Wasser gibt mit Chlorkalklösung eine weingelbe Färbung, die bei einem Ueberschuss des Chlorkalks verschwindet, mit Eisenchlorid eine braune Lösung. Die verwendeten Ausgangsmaterialien, die Naphtalintetra-, Naphtoltri- bez. Dioxynaphtalindisulfosäuren können nach folgenden Beispielen dargestellt werden: 100 k $\beta_1 \beta_3$-naphtalindisulfosaures Calcium (bei 200° getrocknet) werden mit 300 k rauchender Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt zuerst 4 Stunden auf 90° erhitzt, wobei sich Trisulfosäure bildet, sodann wird der Sulfirkessel, um einem Verluste an Anhydrid vorzubeugen, verschlossen, die Temperatur auf 260° gesteigert und hier 6 Stunden gehalten. Nach dem Erkalten ist die Masse vollständig mit derben Krystallen durchsetzt. Sie wird in Wasser gelöst, mit Kalk neutralisirt, das Kalksalz mit Soda umgesetzt und die Lösung des Natronsalzes bis auf ungefähr 3 hl eingedampft. Wenn jetzt der kochenden Lösung Kochsalz hinzugefügt wird, so scheidet sich das Natriumsalz der Tetrasulfosäure in der Hitze als schwerer sandiger Niederschlag ab und wird durch Filtration gewonnen. — 100 k naphtalintetrasulfosaures Natrium werden mit 50 k Natron und 280 k Wasser 8 Stunden auf 180° im Druckkessel erhitzt. Die entstehende hellgelbe Lösung wird mit 125 k Salzsäure von 21° B. versetzt und so weit eingedampft, dass eine gesättigte Kochsalzlösung entsteht. Das saure naphtoltrisulfosaure Natron krystallisirt dann allmählich in weissen Rosetten, die aus derben, flachen Nadeln bestehen, aus. — 100 k naphtalintetrasulfosaures Natrium werden mit 160 k Natronlauge (60proc.) 8 Stunden im Druckkessel auf 200° erhitzt. Nach dem Lösen der Schmelze in 250 k Salzsäure von 21° B. und 150 *l* Wasser krystallisirt die eine Isomere, welche als „Rothsäure“ bezeichnet werden soll, in langen haarfeinen Nadeln aus, die concentrisch gruppirt sind. Die neutralen Salze dieser Säure fluoresciren in Lösung violett. Ihre Menge beträgt 30 Proc. In der Mutterlauge befindet sich die andere, als „Gelbsäure“ bezeichnete Isomere.

Dioxynaphtalinsulfosäuren. Das Verfahren derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 80 667) zur Darstellung von $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure bez. deren Salzen besteht darin, dass man α_1-Naphtol-$\alpha_3 \alpha_4$-disulfosäure, deren Sulton oder die Salze dieser Säuren mit Alkalien in offenen oder geschlossenen Gefässen auf Temperaturen über 170° erhitzt. 20 k des naphtosultonsulfosauren Natriums werden mit 100 k 40proc. Natronlauge auf 170 bis 200° unter Druck erhitzt, bis eine herausgenommene Probe nach dem Lösen in verdünnter Essigsäure und Vertreiben der schwefligen Säure beim Versetzen mit Diazoverbindungen keine Zunahme der Farbstoffbildung mehr erkennen lässt. Ist dieser Punkt erreicht, so lässt man die Schmelze erkalten und verarbeitet sie in der im Pat. 67 829 angegebenen Art und Weise weiter.

Amidonaphtolsulfosäuren erhalten dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 80 668) durch Erhitzen der Naphtsultamsulfo-

säuren oder der Salze dieser Säuren mit Alkalien auf Temperaturen von 160 bis 220°. Dieses geschieht unter Verwendung von $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtsultam-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure S, $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtsultam-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure und $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtsultamdisulfosäure D oder deren Salzen. — Zur Darstellung der Naphtsultamdisulfosäuren werden 300 Th. des sauren Natriumsalzes der α_1-Naphtylamin-$\alpha_2 \alpha_4$-disulfosäure in 600 Th. rauchende Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt allmählich eingerührt, wobei Lösung stattfindet. Beim Erwärmen dieser Lösung bis gegen 80 oder 90° erstarrt dieselbe zu einer festen, weissen Masse. Man erhitzt noch so lange weiter, bis eine herausgenommene Probe nach dem Verdünnen mit Wasser keine Diazoverbindung mehr liefert und beim Versetzen mit Diazobenzolsulfosäure keinen Farbstoff mehr gibt. Sobald dieser Punkt eingetreten ist, trägt man das Product in Eiswasser ein, versetzt mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction, filtrirt vom ausgeschiedenen Gyps ab und dampft das Filtrat ein. — Will man das Natriumsalz gewinnen, so fällt man aus der Lösung des Calciumsalzes durch Sodalösung das Calcium aus, filtrirt ab und verdampft das Filtrat zur Trockne. Beim Versetzen der heissen concentrirten Lösung des Natriumsalzes mit Alkohol und nachherigem Abkühlen scheidet sich das Salz fast vollkommen in glänzenden krystallwasserhaltigen gelben Blättern ab, die sich leicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren lassen. — Die Naphtsultamdisulfosäure ist als $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtsultam-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure zu bezeichnen. Diese Säure wird auch beim Behandeln der α_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure mit rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin erhalten. — Isomere Verbindungen entstehen aus den anderen Perinaphtylaminsulfosäuren, und zwar aus der α_1-Naphtylamin-$\beta_2 \beta_3 \alpha_4$-trisulfosäure, der $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtsultam-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure und aus der α_1-Naphtylamin-$\alpha_3 \alpha_4$-disulfosäure eine Säure, die als $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtsultamdisulfosäure D bezeichnet werden soll. — Diese naphtsultamdisulfosauren Salze absorbiren sämmtlich in saurer Lösung keine salpetrige Säure, dagegen kuppelt sich nur die Naphtsultamdisulfosäure S nicht mit Diazobenzolsulfosäure; die übrigen geben in alkalischer Lösung mit dieser Diazoverbindung Färbungen.

Amidonaphtoldisulfosäure derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 80 741). Beim Nitriren von Naphtalin-$\alpha_1 \beta_2 \alpha_3$-trisulfosäure war die Entstehung zweier α-Nitroverbindungen möglich, wie folgende Formeln veranschaulichen:



Eine der Formel II entsprechende Nitrosäure musste beim Reduciren, Diazotiren der Amidosäure und Kochen der Diazoverbindung mit Wasser die durch Sulfiren von α_1-Naphtol-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure entstehende α_1-Naphtol-$\beta_1\alpha_2\alpha_4$-trisulfosäure (α-Naphtoltrisulfosäure S) ergeben. Die aus der Naphtalin-$\alpha_1\beta_2\alpha_3$-trisulfosäure dargestellte Naphtoltrisulfosäure ist jedoch nicht identisch mit der α-Naphtoltrisulfosäure S, sonach muss der ihr zu Grunde liegenden Nitronaphtalintrisulfosäure die erste Formel zukommen und die aus ihr durch Reduction entstehende Säure muss eine α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure sein. Dass beim Verschmelzen dieser Amidosäure in der That die in Peristellung zur Amidogruppe und nicht die in Parastellung befindliche und auch nicht die β-Sulfogruppe durch Hydroxyl substituirt wird, folgt daraus, dass sich die neue Amidonaphtoldisulfosäure durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien unter Abspaltung von Ammoniak in eine Sulfosäure des $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalins überführen lässt. — Zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure werden 200 k α_1-naphtylamin-$\alpha_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosaures Natrium mit 300 k Natron und 120 k Wasser so lange im Autoclaven auf 170 bis 175° erhitzt, bis eine Probe blaue Fluorescenz zeigt und die Farbstoffbildung in alkalischer oder essigsaurer Lösung nicht mehr zunimmt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze abgedrückt und mit Salzsäure angesäuert. Die Amidonaphtoldisulfosäure scheidet sich allmählich als saures Natriumsalz in langen, zarten Nadeln ab, die, abfiltrirt, direct zur Farbstofffabrikation zu verwenden sind. Die Operation des Verschmelzens kann auch in offenen Gefässen erfolgen. Die Temperatur kann zwischen 150 und 220° schwanken. Bei höherer Temperatur wird bereits die Amidogruppe abgespalten.

A m i d o n a p h t o l s u l f o s ä u r e erhaltendieselben F a r b e n f a b r i k e n (D. R. P. Nr. 80 853) durch Sulfoniren von Acetyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure und Abspalten der Acetylgruppe darstellbare α_1-Naphtylamin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure mit Alkalien in offenen oder geschlossenen Gefässen bei Temperaturen von 160 bis 250° verschmilzt. — Zur Darstellung der α_1-Naphtylamin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure werden 10 k α_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure mit 60 k Eisessig, 12 k Essigsäureanhydrid und 6 k Natriumacetat 8 Stunden lang gekocht. Nach dem Abkühlen auf 40° werden 6,6 *l* technische Salzsäure zugefügt. Beim Erkalten krystallisirt die Acetylverbindung in weissen Nadeln aus. 10 k derselben werden in 50 k rauchender Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt eingetragen. Man lässt das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur 1 bis 2 Tage stehen, giesst es alsdann auf Eis, verdünnt die erhaltene Lösung auf 3 hl und kocht sie 3 bis 4 Stunden lang, wobei die Acetylgruppe abgespalten wird. Man fügt nun zur Entfernung der Schwefelsäure Kalkmilch zu bis zur alkalischen Reaction hinzu, filtrirt ab, versetzt das Filtrat mit Soda, entfernt das ausgeschiedene Calciumcarbonat durch Filtration und dampft das Filtrat ein, bis sich in der Wärme an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Haut absondert. Man lässt nun erkalten und die Lösung 1 Tag lang stehen. Es hat sich dann ein Salz in Krusten abgeschieden, von

dem die Flüssigkeit durch Absaugen getrennt wird. Das Salz ist sehr reines Natriumsalz der α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure S, dessen Abscheidung sehr vollständig ist. Das Filtrat wird angesäuert und einen Tag lang ruhig stehen gelassen. Es krystallisirt ein Salz aus in weissen, zu Kügelchen gruppirten Nädelchen. Die Abscheidung desselben erfolgt sehr langsam, ist aber ziemlich vollkommen, da sich aus den Mutterlaugen nur noch eine geringe Menge desselben aussalzen lässt. Dieses Salz erwies sich als saures Natriumsalz einer neuen α-Naphtylamindisulfosäure. Verdünnte Lösungen der Salze dieser neuen Säure zeigen grüne Fluorescenz. Beim Abspalten der Amidogruppe erhält man aus ihr Naphtalin-$\alpha_1\beta_2$-disulfosäure, deren Dichlorid bei 138° schmilzt. — Zur Darstellung der α_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure werden 10 k der α_1-Naphtylamin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure (saures Natriumsalz) mit 20 k 50proc. Kalilauge im Rührautoclaven auf Temperaturen zwischen 160 und 250° erhitzt. Die Dauer der Operation hängt ab von der gewählten Temperatur. Zweckmässig erhitzt man erst 6 Stunden lang auf 180 bis 190° und sodann noch 2 Stunden auf 200°. Nach dem Erkalten gibt man zur Schmelze 200 *l* technische Salzsäure. Die neue Amidonaphtolmonosulfosäure krystallisirt dabei in weissen mikroskopischen Nädelchen aus. — Das Kali kann auch durch Natron ersetzt werden. Auch lässt sich die Operation des Verschmelzens in offenen Gefässen vornehmen. Die neue Amidonaphtolmonosulfosäure vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen und unterscheidet sich von allen bekannten isomeren Säuren. — Von den erwähnten beiden Säuren, den Amidonaphtolmonosulfosäuren der Patente Nr. 62 289 und Nr. 70 780, unterscheidet sich die vorliegende α_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure namentlich durch die blauere Nüance der Farbstoffe mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins oder Tolidins.

Zur Herstellung einer β-Amidonaphtoldisulfosäure verschmelzen dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 80 878) β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure oder ihre Salze mit Alkalien in offenen oder geschlossenen Gefässen bei 160 bis 250°. — Die als Ausgangsmaterial dienende neue β-Naphtylamintrisulfosäure lässt sich wie folgt gewinnen: 50 k saures Natriumsalz der β_1-Naphtylamin-$\alpha_3\beta_4$- oder $\alpha_1\alpha_3$-disulfosäure (oder ein Gemenge beider) werden in 150 bis 200 k rauchende Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt eingetragen unter äusserlicher Kühlung. Sodann erwärmt man im Wasserbad so lange, bis eine diazotirte Probe mit R-Salz einen leicht löslichen orangerothen Farbstoff gibt. Die Sulfirungsmasse wird dann in üblicher Weise verarbeitet, d. h. sie wird in Eiswasser eingetragen, mit Kalk neutralisirt, die erhaltene Calciumsalzlösung vom Gyps abfiltrirt, mit Soda versetzt und die resultirende Natriumsalzlösung nach dem Filtriren zur Trockne verdampft. — Die Salze der neuen β-Naphtylamintrisulfosäure zeichnen sich durch ihre Leichtlöslichkeit aus. Das saure Kaliumsalz und Natriumsalz bilden sehr leicht lösliche Nädelchen, das Baryumsalz ist gleichfalls leicht löslich. Die verdünnten Lösungen fluoresciren blau. Die Diazoverbindung ist leicht löslich und wird durch Chlornatrium in gallert-

artigen Flocken ausgesalzen. Die neue β-Naphtylamintrisulfosäure kuppelt sich essigsauer (bei Gegenwart von Natriumacetat) nicht mit Diazobenzolchlorid. Kocht man die Säure längere Zeit mit verdünnten Mineralsäuren, so wird die α_1-Sulfogruppe abgespalten und man erhält die β_1-Naphtylamin-$\alpha_3\beta_4$-disulfosäure. — Zur Darstellung der β-Naphtylamintrisulfosäure kann man auch von der β_1-Naphtylamin-α_3-sulfosäure ausgehen. Man sulfirt dann zweckmässig erst in der Kälte, bis sich die Disulfosäuren gebildet haben, und erwärmt dann, wobei noch rauchende Schwefelsäure nachgesetzt werden kann. — Die Ueberführung dieser β-Naphtylamintrisulfosäure in eine Amidonaphtoldisulfosäure erfolgt durch Erhitzen mit Aetznatron oder Aetzkali auf Temperaturen zwischen 160 und 250°.

Zur Darstellung eines aus wechselnden Mengen von β_1-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure, β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\beta_4$-trisulfosäure und β_1Naphtylamin-$\alpha_1\beta_2\beta_3\beta_4$-tetrasulfosäure bez. von Salzen dieser Säuren bestehenden Gemisches erwärmen dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 81 762) β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_2\beta_4$-trisulfosäure oder direct die β-Naphtylamin-δ disulfosäure oder die Salze dieser Säuren mit sulfirenden Agentien so lange, bis keine β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_2\beta_4$-trisulfosäure mehr nachweisbar ist. Die Trennung der drei Säuren oder der beiden β-Naphtylamintrisulfosäuren, wie sie durch Eingiessen des erhaltenen Sulfirungsgemisches in Wasser und Aufkochen der Lösung erhalten werden, geschieht unter Benutzung der verschiedenen Löslichkeit ihrer Natrium- oder Baryumsalze. Die Darstellung der β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_2\beta_3\beta_4$-tetrasulfosäure geschieht durch Behandeln der β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\beta_4$-trisulfosäure mit sulfirenden Mitteln. Man erhitzt 10 k β-Naphtylamin-δ-disulfosäure bez. deren saures Natriumsalz mit 30 bis 40 k rauchender Schwefelsäure (z. B. 40proc.) längere Zeit (20 bis 30 Stunden) auf 130°. Oder man erhitzt 13 k saures β_1-naphtylamin-$\alpha_1\beta_2\beta_4$-trisulfosaures Natrium (auch aus der im Patente 78 569 erwähnten β_1-Naphtol-$\alpha_1\beta_2\beta_4$-trisulfosäure durch Erhitzen mit Ammoniak erhältlich) mit 40 bis 50 k 10 bis 20proc. rauchender Schwefelsäure längere Zeit auf 130 bis 140° bez. so lange, bis keine β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_2\beta_4$-trisulfosäure mehr nachweisbar ist, was sich durch Diazotiren einer herausgenommenen Probe und Darstellung des Farbstoffes mit R-Salz erkennen lässt. Alsdann giesst man auf Eis und neutralisirt unter Vermeidung von Erwärmung mit Kalkmilch, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Sodalösung. Die abfiltrirte Natriumsalzlösung wird auf etwa 60 *l* verdampft und nach dem Erkalten angesäuert. Hierbei scheidet sich das saure Natriumsalz der β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\beta_4$-trisulfosäure aus. Nach mehrstündigem Stehen filtrirt man ab, macht das Filtrat mit Natron neutral oder schwach alkalisch und dampft auf etwa 30 bis 40 *l* ein. Aus der so erhaltenen Lösung kann man nun die β-Naphtylamintetrasulfosäure abscheiden, indem man entweder mit Kochsalz sättigt und erkalten lässt, wodurch allein die Tetrasulfosäure ausgesalzen wird, oder indem man mit einer heissen Lösung von 4 k krystallisirtem Chlorbaryum

versetzt und aufkocht; hierdurch fällt das Baryumsalz der Tetrasulfosäure vollständig aus und kann abfiltrirt werden. In beiden Fällen behält man in der letzten Mutterlauge nur die β_1-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure, die man aus der eventuell stark eingeengten Lösung durch Zusatz von Salzsäure und längeres Stehenlassen zur Abscheidung bringt. — Handelt es sich nur um die Gewinnung der Trisulfosäuren, so giesst man die nach Beispiel I erhaltene Sulfirungsmasse in Eiswasser, verdünnt die erhaltene Lösung und erhitzt zum Kochen. In Lösung befinden sich nur noch die beiden Trisulfosäuren, die leicht durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Natriumsalze getrennt werden können. Die Lösung der Säuren wird zu dem Zwecke mit Kalk neutralisirt, der Gyps abgesaugt, das Filtrat mit Soda versetzt und die Natriumsalzlösung nach dem Abfiltriren des Calciumcarbonats und Eindampfen bis auf 50 bis 60 *l* mit Salzsäure angesäuert. Dabei krystallisirt das saure Natriumsalz der β-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\beta_4$-trisulfosäure grösstentheils in langen Nadeln aus. Aus der Mutterlauge gewinnt man dann die β_1-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure durch Sättigung mit Kochsalz (oder vorheriges Alkalischmachen, Einengen und abermaliges Ansäuern). — Am leichtesten und glattesten erhält man β-Naphtylamintetrasulfosäure, wenn man zuerst die β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\beta_4$-trisulfosäure von ihren Isomeren trennt und dann für sich mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Zu diesem Zwecke trägt man 1 Th. β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\beta_4$-trisulfosäure (bez. deren saures Natriumsalz) in 3 bis 4 Th. rauchende Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt ein und erhitzt so lange auf 120 bis 140°, bis eine Probe, sorgfältig auf Eis gegossen, diazotirt und mit R-Salz gekuppelt, einen leicht löslichen braunen Farbstoff liefert. Es wird nun auf Eis gegossen, wobei jede Erwärmung vermieden werden muss, kalt gekalkt und dann in gewöhnlicher Weise das Natriumsalz dargestellt. Sollte sich die Sulfirungsmasse beim Eintragen auf Eis doch erwärmt haben, so bildet sich etwas Trisulfosäure zurück. Von dieser kann die Tetrasulfosäure leicht in derselben Weise getrennt werden, wie es im Beispiel I angegeben ist. Man säuert am besten mit Salzsäure in der Kälte an, filtrirt vom sauren Natronsalz der Trisulfosäure ab, macht das Filtrat mit Soda wieder alkalisch und dampft so weit ein, bis sich aus einer Probe durch Salzsäure in der Kälte die Tetrasulfosäure ausscheidet. Man säuert hierauf die ganze Masse mit Salzsäure an, lässt einige Zeit (1 Tag lang) stehen, filtrirt ab, presst und trocknet das erhaltene Natriumsalz der Tetrasulfosäure. In allen Beispielen lassen sich an Stelle der rauchenden Schwefelsäure deren Ersatzmittel, wie z. B. Schwefelsäurehydrin u. dgl., benutzen.

Darstellung von Phenyl-p-amidonaphtyl-o-toluidin und dessen Homologen. Nach denselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 83 159) werden Phenyl-p-amido-o-toluidin bez. dessen Homologe mit Naphtolen bei Gegenwart oder Abwesenheit von Condensationsmitteln auf höhere Temperaturen erhitzt. 1 Th. Phenyl-p-amido-o-toluidin wird mit etwa 2 Th. β-Naphtol unter Durchleiten von Kohlensäure etwa

20 Stunden lang auf 230 bis 240° erhitzt. Die Reactionsmasse wird durch allmähliches Auskochen mit verdünnter Natronlauge bez. verdünnter Salzsäure von überschüssigem β-Naphtol bez. von eventuell noch vorhandenem unveränderten Phenyl-p-amido-o-toluidin befreit, der getrocknete Rückstand zuerst aus Benzol-Ligroin und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten scheidet sich das Phenyl-p-amido-β-naphtol-o-toluidin in schneeweissen Blättchen vom Schmelzpunkt 119 bis 120° ab. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich, leichter in heissem; in Aether und Benzol ist es leicht löslich, in Ligroin sehr wenig löslich.

Amidophenolsulfosäure IV derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 84 143). Die durch Erhitzen von Resorcindisulfosäure mit der doppelten Menge 15proc. Ammoniaks während 8 bis 10 Stunden im Autoclaven bei einem Drucke von 35 bis 40 Atm. nach dem Verfahren des Pat. 83 447 erhältliche m-Amidophenoldisulfosäure wird durch starke Schwefelsäure bei höherer Temperatur glatt in eine Monosulfosäure, und zwar in die sogenannte Amidophenolsulfosäure IV des Pat. 70 788 übergeführt. — Zum glatten Gelingen der Reaction ist es dabei wesentlich, ziemlich concentrirte Schwefelsäure zu verwenden, deren Concentration mindestens 60° B. entspricht. Verdünntere Schwefelsäure oder Salzsäure wirken nur unvollkommen oder gar nicht. Die Ueberführung der Amidophenoldisulfosäure in die Monosulfosäure mit concentrirter Schwefelsäure von 60 bis 66° B. gelingt am besten bei Wasserbadtemperatur.

Zur Darstellung der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_4-monosulfosäure erhitzt die Badische Anilinfabrik (D. R. P. Nr. 82 900) das $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol mit verdünnter Schwefelsäure auf 120 bis 160°, bis im Filtrat einer durch Kochen mit Kreide und Wasser neutralisirten Probe beim Versetzen mit Salzsäure nur noch eine geringe Fällung entsteht. 10 k $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolsulfat werden in ein auf 15° erkaltetes Gemisch von 30 k Schwefelsäure von 67° B. und 10 k Wasser verrührt. Darauf wird auf 130 bis 160° erhitzt, wobei die neue Sulfosäure sich in krystallisirter Form abscheidet. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis im Filtrat einer durch Kochen mit Kreide und Wasser neutralisirten Probe beim Versetzen mit Salzsäure nur noch eine geringe Fällung entsteht. Die Hauptmenge wird, sobald die Probe ergibt, dass eine Abnahme an dieser aus dem Filtrat fällbaren Säure nicht mehr stattfindet, mit Wasser verdünnt; die abgeschiedene Säure wird durch Waschen mit kaltem Wasser von anhängender Schwefelsäure befreit und getrocknet. Zur weiteren Reinigung kann man dieselbe durch Kochen mit Kreide in das Kalksalz überführen und nach dem Entfernen der Mutterlauge aus dem auf dem Filter bleibenden Rückstand durch Salzsäure abscheiden.

Zur Darstellung von γ-Phenylamidooxynaphtalinsulfosäure erhitzt man nach L. Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 79 014) γ-Amidonaphtolsulfosäure mit Anilin oder dessen Homologen bei Gegen-

wart der Chlorhydrate dieser Basen auf Temperaturen von etwa 160°. 25 k γ-Amidonaphtolsulfosäure und 25 k salzsaures Anilin werden in 100 k Anilin gelöst und die Lösung vorsichtig bis auf 160° erhitzt; bei dieser Temperatur hält man 4 bis 5 Stunden. Das Ende der Reaction wird in der Weise ermittelt, dass man eine Probe mit überschüssiger, verdünnter Säure versetzt, den entstehenden Niederschlag abfiltrirt, auswäscht, in angesäuertem Wasser vertheilt und nach dem Hinzufügen von etwas Nitrit prüft, ob die Lösung mit alkalischer R-Salzlösung noch Farbreaction zeigt. Sobald eine Farbreaction bei einer Probe nicht mehr wahrzunehmen ist, lässt man die Schmelze in 120 k Salzsäure von 21° B. und 5 hl Wasser einlaufen. Hierbei scheidet sich die Phenylamidooxynaphtalinsulfosäure aus. Man filtrirt ab und wäscht mit Wasser aus. Die so erhaltene Säure ist fast vollkommen rein; sie bildet farblose Nädelchen. In Wasser ist sie schwer löslich; 1000 cc lösen bei 50° 3,8 g der Säure. Leichter löslich ist sie in heissem Wasser und in verdünntem Alkohol. Auf Zusatz von Nitrit geht die in angesäuertem Wasser suspendirte Säure in Lösung, unter Bildung einer leicht löslichen Oxynaphtylphenylnitrosaminsulfosäure. — Das Barytsalz der γ-Phenylamidonaphtolsulfosäure ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, es krystallisirt in rhombischen Blättchen. Das Natronsalz ist leicht löslich und kann durch Kochsalz aus seinen Lösungen abgeschieden werden. Das Kalisalz wird aus concentrirten Lösungen in Form kugeliger Aggregate feiner Nädelchen gewonnen. Die Lösungen der Salze färben sich auf Zusatz von Eisenchlorid braun, während Kupfervitriol dieselben schwarzblau, Chlorkalk rothbraun färbt. Die Phenylamidonaphtolsulfosäure reagirt wie die nicht phenylirte Säure mit Diazo- und Tetrazoverbindungen leicht unter Bildung werthvoller Farbstoffe, die von den entsprechenden Farbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure (den sogenannten Diaminschwarzfarbstoffen) durch grünere Nuance unterschieden sind.

Perichlornaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure bez. ihre Salze erhalten dieselben (D. R. P. Nr. 79055) durch Einwirkung von Kupferchlorür auf die Diazoverbindung der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure. 50 k $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure werden in die gelb gefärbte, schwer lösliche Diazoverbindung übergeführt. Letztere wird abfiltrirt und in 10proc. Salzsäure vertheilt. Man gibt dann bei 10° eine Lösung von 5 k Kupferchlorür hinzu und hält bei dieser Temperatur unter gutem Rühren so lange, bis die gelbe Farbe verschwunden und alles in Lösung gegangen ist. Man fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff aus, filtrirt vom Schwefelkupfer ab und sättigt das Filtrat in der Siedehitze mit Kochsalz. Beim Erkalten scheidet sich das saure Natronsalz der gebildeten Chlornaphtoldisulfosäure in farblosen nadelförmigen Krystallen nahezu quantitativ aus. Die sauren Salze der Chlornaphtoldisulfosäure krystallisiren gut. Das saure Baryumsalz krystallisirt aus der mit Chlorbarium versetzten Lösung des Natriumsalzes in Form glänzender Nadeln aus, die 6 Mol. Krystallwasser enthalten. Es ist ziemlich schwer löslich.

Aus dem Baryumsalz erhält man durch Umsetzung mit Kaliumsulfat das in Blättchen krystallisirende, ziemlich leicht lösliche saure Kalisalz. Die neutralen Salze sind sehr leicht löslich; ihre Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Durch Eisenchlorid werden sie dunkelgrün gefärbt. Die aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Sulfosäure wird beim Eindampfen der Lösung als krystallinische, sehr zerfliessliche Masse erhalten.

Darstellung der β_1-Phenylamido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure geschieht nach Leopold Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 80417) durch Erhitzen phenylirter Naphtylaminsulfosäuren mit Aetzalkalien. 100 k β-Naphtylamin-γ-disulfosäure werden gemäss Pat. 70349 mit 100 k Anilinchlorhydrat und 300 k Anilin etwa 6 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Die Schmelze wird dann in Wasser eingetragen, bis zur deutlichen alkalischen Reaction mit Soda versetzt und das nicht verbrauchte Anilin mit Wasserdampf übergetrieben. Der Destillationsrückstand besteht aus einer Lösung des Binatriumsalzes der Phenyl-β-naphtylamindisulfosäure, aus der nach Zusatz von Mineralsäure das Mononatriumsalz mit Kochsalz gefällt wird. Dasselbe bildet farblose Nadeln, die in reinem Wasser ziemlich leicht löslich sind. 50 k dieses Natronsalzes werden bei etwa 150° in 150 k geschmolzenes Aetzkali eingetragen. Die anfangs röthlich gefärbte Schmelze nimmt bei Steigerung der Temperatur auf 190 bis 200° eine gelbgrüne Färbung an. Die Operation wird alsdann unterbrochen. Aus der in Wasser gelösten Schmelze fällt beim Uebersättigen mit Salzsäure die bekannte Phenyl-γ-amidonaphtolsulfosäure aus.

Zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure erhitzt man nach L. Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 81282) die durch Sulfirung der α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure erhältliche Naphtsultamdisulfosäure mit Aetznatron bei 160 bis 200° so lange, bis die Entwickelung von Ammoniak aufgehört hat. 100 k Aetznatron werden unter Zusatz von 20 k Wasser geschmolzen und 30 k Naphtsultam-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure eingetragen; bei 160° beginnt bereits eine deutliche Ammoniakentwickelung. Die Temperatur wird nunmehr so lange auf 160 bis 180° gehalten, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Zum Schlusse wird die Temperatur bis 200° gesteigert. Die Schmelze wird in 3 hl Wasser gelöst und die Lösung mit 300 k Salzsäure angesäuert. Beim Erkalten scheidet sich die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure in Form farbloser Nädelchen aus. Die Säure ist leicht löslich in Wasser. Alkalische Lösungen ihrer Salze zeigen eine grünblaue Fluorescenz. In saurer Lösung wird die Säure durch salpetrige Säure in eine Nitrosoverbindung übergeführt, die durch Kochsalz in Form kleiner gelber Krystalle ausgefällt wird. Charakteristisch für die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure ist ihr Verhalten zu Oxydationsmitteln. In saurer Lösung mit Chromaten behandelt, verwandelt sie sich schon in der Kälte in einen intensiv schwarzen Farbstoff, der auf Wolle fixirt werden kann. Die Säure lässt sich in Folge dieser Eigenschaft auch unmittelbar zum

Schwarzfärben der Wolle verwenden, da man diese Oxydation auf der Faser ausführen kann.

Isomere Amidonaphtolsulfosäuren erhält man nach L. Casella & Cp. (D.R.P.Nr. 82676) durch Schmelzen von α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit Aetzalkalien bei 180 bis 220° und fractionirtes Ausfällen mit Kochsalz. 100 k des sauren Natronsalzes der α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure werden in einem eisernen, mit Rückflusskühler versehenen Rührkessel mit 400 k einer 75proc. Kalilauge so lange in schwachem Sieden erhalten, bis eine vollkommen klare Lösung entstanden ist. Man verdünnt alsbald mit Wasser und fällt durch Uebersättigen mit Salzsäure die beiden entstandenen Amidonaphtolsulfosäuren aus. 30 k des Säuregemisches werden in 2 hl Wasser mit der erforderlichen Menge Soda gelöst und 20 k Kochsalz zur Lösung hinzugegeben. Nach kurzem Stehen krystallisirt das Natronsalz der $\alpha_1\beta_2$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure aus. Es wird abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser vollkommen rein gewonnen. Im Filtrat bleibt das leichter lösliche Natronsalz der $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure, das durch Sättigen der Flüssigkeit mit Kochsalz ausgefällt werden kann. Vollständiger gelingt die Abscheidung durch Ansäuern mit Salzsäure, da die freie $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist. Das Mengenverhältniss zwischen den beiden Isomeren wechselt je nach den Schmelzbedingungen, jedoch wird regelmässig die $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure in überwiegender Menge erhalten.

Oxytoluylsäure der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 81281). Die β-Naphtylamindisulfosäure G oder die daraus durch die Alkalischmelze erhältliche Amidonaphtolsulfosäure G wird beim Erhitzen mit einem grossen Ueberschuss an Aetznatron in Oxytoluylsäure übergeführt. 8 k naphtylamindisulfosaures Natron werden mit 6 k Wasser verrührt, 15 k Aetznatron hinzugefügt und 3 Stunden auf 270 bis 280° im Druckkessel erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich das Reactionsproduct in Form grauweisser Nadeln abscheidet.

Zur Darstellung von Oxytoluylsäure erhitzen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 81333) β-Naphtoldisulfosäure G bez. die daraus durch die Alkalischmelze entstehende Dioxynaphtalinsulfosäure G mit Aetznatron mit oder ohne Druck auf Temperaturen von 260 bis 320°. (Z. angew. 1895, 652.)

Zur Darstellung von α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure verwenden dieselben Farbwerke (D.R.P.Nr. 80889) α-Naphtolcarbonat. In eine Lösung von 60 k α-Naphtol in 60 k Natronlauge 40° B. und und 10 hl Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur Phosgen eingeleitet. Das Carbonat scheidet sich dabei sofort als sandiges Pulver ab und die Abscheidung vermehrt sich in dem Maasse, als das Phosgen von der Flüssigkeit aufgenommen wird. Die Umwandlung ist beendigt, wenn die noch deutlich alkalische Reaction zeigende Flüssigkeit kein Naphtol mehr gelöst enthält. Gewöhnlich wird dieser Punkt mit 23 bis 24 k

Phosgen erreicht; die Theorie erfordert 21 k. Das fertige α-Naphtolcarbonat wird filtrirt, gewaschen und getrocknet. Es bildet in reinem Zustande ein weisses, krystallinisches Pulver, das in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich ist. Der zweimal aus Alkohol umkrystallisirte Körper schmilzt bei 129 bis 130°. Durch Kochen mit starker Natronlauge wird es in Naphtol übergeführt; gegen verdünnte Säuren ist es beständiger. — 50 k Carbonat werden unter gutem Umrühren bei einer Temperatur von 10 bis 20° in 150 k Monohydrat eingetragen. Das Carbonat löst sich langsam; nach 12 Stunden ist in der Regel die Lösung eine vollständige und damit ist die Bildung der Carbonatdisulfosäure vollendet. Lässt man die Temperatur der Sulfoschmelze höher als 20° steigen, so wird die Ausbeute an der gewünschten Säure merklich beeinträchtigt; bei ungefähr 40° macht sich Gasentwickelung (Kohlensäure ein Zeichen beginnender Zersetzung) bemerkbar. Diese Zersetzung der gebildeten Carbonatdisulfosäure ist mit einer gleichzeitigen Weitersulfurirung des Spaltungsproducts, allem Anschein nach zu α_1-Naphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure verbunden. Die Schmelze wird auf etwa 300 k Eis ausgegossen und dann zu der etwa 350 *l* messenden Lösung 60 k Salz zugegeben, wodurch die Carbonatdisulfosäure sich in fein krystallinischer Form nahezu vollständig abscheidet und nun durch Abfiltriren und Abpressen von der stark sauren Lösung getrennt werden kann. — Die freie Säure ist ein leicht zersetzlicher Körper; beständiger ist ihr Natronsalz, welches getrocknet und in diesem Zustande aufbewahrt werden kann. — Zur Darstellung des Salzes neutralisirt man die mit Wasser zu einem Brei angerührte Säure in der Kälte mit Soda, wobei dieselbe, ohne sich zu lösen, in das Natronsalz übergeht; dieses kann (bei raschem Arbeiten) aus heissem Wasser umkrystallisirt werden; es bildet ein fein krystallinisches weisses Pulver. — Zur Ueberführung in die $\alpha_1\alpha_2$-Säure wird die Carbonatdisulfosäure in Wasser gelöst und die Lösung einige Zeit (bis das durch die Kohlensäureentwickelung bedingte Schäumen aufgehört hat) auf 60 bis 70° erwärmt. — Aus der Lösung kann in üblicher Weise das feste Natronsalz der $\alpha_1\alpha_2$-Säure durch Neutralisiren mit Kalk und Umsetzen mit Soda erhalten werden. Zur Darstellung von Azofarbstoffen ist es nicht unbedingt nöthig, die Carbonatdisulfosäure vorher zu spalten, da dieselbe auch unter dem Einflusse oder in Berührung mit Diazoverbindungen unmittelbar in die Naphtolmonosulfosäure übergeht.

Das Verfahren derselben (D. R. P. Nr. 80 888) zur Darstellung von α-Naphtoldisulfosäuren $\alpha_1\alpha_2\beta_3$ und $\alpha_1\alpha_2\beta_4$ besteht darin, dass man α-Naphtolcarbonat mit rauchender Schwefelsäure in die entsprechenden Tetrasulfosäuren überführt und diese durch Erwärmen ihrer verdünnten sauren Lösungen zerlegt. In eine Lösung von 60 k α-Naphtol in 60 k Natronlauge von 40° B. und 100 hl Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur Phosgen eingeleitet. Das Carbonat scheidet sich dabei sofort als sandiges Pulver ab und die Abscheidung vermehrt sich in dem Maasse, als das Phosgen von der Flüssigkeit aufgenommen wird. Die Umwandlung ist beendigt, wenn die noch deutlich alkalische Reaction zeigende Flüssig-

keit kein Naphtol mehr gelöst enthält. Gewöhnlich wird dieser Punkt mit 23 bis 24 k Phosgen erreicht; die Theorie erfordert 21 k. Das fertige α-Naphtolcarbonat wird filtrirt, gewaschen und getrocknet. Es bildet in reinem Zustande ein weisses krystallinisches Pulver, das in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich ist. Der zweimal aus Alkohol umkrystallisirte Körper schmilzt bei 129 bis 130°. Durch Kochen starker Natronlauge wird es in Naphtol übergeführt; gegen verdünnte Säuren ist es beständiger. — Die Sulfurirung des Carbonats zu Tetrasulfosäuren erfolgt durch rauchende Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Es werden zu diesem Zwecke 50 k α-Naphtolcarbonat unter gutem Umrühren bei 10 bis 20° in 250 k rauchende Schwefelsäure mit 20 Proc. Anhydridgehalt eingetragen; das Carbonat löst sich langsam und bildet sich zunächst eine ziemlich bewegliche Schmelze, die aber im weiteren Verlaufe nach etwa 3 bis 4 Stunden zu einem festen Teig erstarrt. Dies ist ein Zeichen, dass die Sulfurirung bis zu dem gewünschten Punkte vorgeschritten ist. Zur Aufarbeitung der Schmelze werden die Carbonattetrasulfosäuren im Gemisch gespalten und dann die entstandenen $\alpha_1\alpha_2\beta_3$- und $\alpha_1\alpha_2\beta_4$-Naphtoldisulfosäuren von einander getrennt, oder es werden erst die Tetrasulfosäuren von einander getrennt und dann jede derselben für sich in die entsprechende Naphtoldisulfosäure übergeführt.

Zur Darstellung von Diamidodinaphtylmethandisulfosäure werden von denselben Farbwerken (D. R. P. Nr. 84 379) 45 k α_1-Naphtylamin-β_1-monosulfosäure in Form des Natronsalzes in 10 hl siedenden Wassers gelöst, hierauf 7,5 k Formaldehyd von 40 Proc. hinzugefügt und sofort mit etwa 30 k Salzsäure (22° B.) angesäuert. Nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung der Diamidodinaphtylmethandisulfosäure und ist mit dem Erkalten der Flüssigkeit beendet. Die Säure wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Eine weitere Reinigung ist für technische Zwecke nicht erforderlich. Zum Zwecke der Darstellung analysenreiner Substanz löst man die Säure in einer verdünnten Lösung von Natriumacetat auf, filtrirt und fällt mit Salzsäure. Die Diamidodinaphtylmethandisulfosäure krystallisirt in schwach gelblichen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Die Elementaranalyse bestätigt die Formel: $C_{21}H_{18}N_2S_2O_6 + H_2O$. Ihre Salze sind farblos oder schwach gelblich, in Wasser gut löslich. — Die Säure färbt sich langsam an der Luft, rasch unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln blaugrün unter Bildung von Diamidonaphthydroldisulfosäure. — Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Diamidodinaphtylmethandisulfosäure gegen salpetrige Säure. Versetzt man eine verdünnte wässerige Lösung ihres Alkalisalzes mit Natriumnitrit und säuert mit etwas Salzsäure an, so färbt sich die Lösung prachtvoll grün. Hierbei findet Diazotirung und gleichzeitige Oxydation zu Hydrol statt. Die Diamidodinaphtylmethandisulfosäure ist unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in

siedendem Wasser; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit grüner Fluorescenz. Die neue Verbindung soll Verwendung finden zur Darstellung von Farbstoffen.

Zur Darstellung der β-Naphtol-α_2-säure werden nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 78603) 10 k β-Naphtylamindisulfosäure C mit 50 *l* Wasser oder 50 k 10proc. Schwefelsäure während 4 bis 5 Stunden in einem geschlossenen Gefässe auf 170 bis 185° erhitzt. Nach beendigter Reaction ist die Naphtolsulfosäure in der Lösung, welche direct zur Combination mit Diazoverbindungen benutzt werden kann. — Die neue Naphtolsulfosäure ist, wie auch ihr Natriumsalz, in Wasser leicht löslich. Die Lösung fluorescirt blauviolett. Die aus derselben durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck dargestellte Naphtylaminsulfosäure löst sich schwer in Wasser und krystallisirt daraus in weissen Nadeln. Das in glänzenden Schuppen krystallisirende Natronsalz ist in kaltem Wasser nur mässig löslich, die Lösung zeigt eine violette Fluorescenz. Die in Wasser ziemlich schwer lösliche Diazoverbindung krystallisirt in gelben seideglänzenden Nadeln.

Zur Darstellung von o-Toluylsäure werden nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 79028) 13,3 k β_1-Naphtol-α_2-sulfosaures Natrium (Pat. Nr. 78603) in 40 k Natronlauge von 60 Proc. NaOH eingetragen und im Autoclaven 4 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten löst man in 2 hl Wasser, neutralisirt mit Salzsäure, kocht auf, filtrirt und säuert das Filtrat stark an. Die ausgeschiedene Toluylsäure wird filtrirt und getrocknet. In diesem Beispiel kann die β_1-Naphtol-α_2-sulfosäure durch die $\alpha_1\,\beta_2$-Naphtolsulfosäure ersetzt werden.

m-Kresol wird nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 81484) erhalten: 1. Als Spaltungsproduct der v. m-Oxy-o-toluylsäure (Methyl-1-phenol-3-methylsäure-2) aus: α_1-Naphtol-$\beta_2\,\alpha_4$-disulfosäure, Patent 45776, — α_1-Naphtylamin-$\beta_2\,\alpha_4$-disulfosäure, Patent 45776, — α_1-Naphtol-$\beta_3\,\alpha_4$-disulfosäure, erhalten durch Spaltung der α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\,\beta_3\,\alpha_4$-trisulfosäure oder der entsprechenden Naphtoltrisulfosäure, — $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure, französisches Patent Nr. 210033. — 2. Als Spaltungsproduct der m-Oxy-o-toluylsäure (Methyl-1-phenol-5-methylsäure-2) aus: Naphtalin-$\alpha_1\,\beta_2\,\beta_3$-trisulfosäure, Pat. Nr. 38281, — α_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, Pat. Nr. 38281, — α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, Patent Nr. 27346. — 60 k Naphtalin-$\alpha_1\beta_2\beta_3$-trisulfosäure (Patent 38281) werden mit 120 k Aetznatron und 90 *l* Wasser unter Druck 5 Stunden auf 280° erhitzt. Aus der fertigen Schmelze wird durch Salzsäure m-Kresol neben geringen Mengen o-Toluylsäure abgeschieden. Durch Neutralisation mit Soda und Destillation mit Wasserdampf wird das m-Kresol im reinen Zustande erhalten.

Darstellung der $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β_2-sulfosäure geschieht nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 82422) durch Verschmelzen der α_1-Naphtol-$\beta_3\,\alpha_4$-disulfosäure des Pat. 82563 mit Aetzalkalien in offenen oder geschlossenen Gefässen bei 160 bis 220°. 10 k α_1-Naphtol-$\beta_3\,\alpha_4$-disulfosäure werden in 25 k Natronlauge von 50proc.

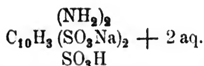
NaOH eingetragen und so lange auf 170 bis 210° erhitzt, bis die dünnflüssige Schmelze teigförmig geworden ist. Man löst die Schmelze in Wasser und säuert mit Salzsäure an. Das dioxynaphtalinmonosulfosaure Natrium fällt bereits in der Wärme aus und ist beim Erkalten vollständig abgeschieden. Beim Arbeiten in geschlossenen Gefässen erhitzt man während 4 Stunden auf 160 bis 200°.

Naphtoldisulfosäure. Nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 82 563) wird zur Darstellung der α_1-Naphtylamin-$\alpha_2 \beta_3 \alpha_4$-trisulfosäure die $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtalindisulfosäure durch Behandeln mit starker rauchender Schwefelsäure bei niederer Temperatur in eine Trisulfosäure umgewandelt, diese nitrirt und die erhaltene Nitrosäure reducirt. Ihre Constitution ist dadurch bestimmt, dass sie eine von der $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtsulton-$\beta_1 \alpha_2$-disulfosäure verschiedene Naphtsultondisulfosäure liefert und dass die Naphtalintrisulfosäure glatt in das Sulfonylchlorid vom Schmelzpunkt 145 bis 146° und in das γ-Trichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 103° übergeführt werden kann. (Vgl. Z. angew. 1895, 647.)

Zur Darstellung der α_1-Naphtylamin-$\beta_3 \alpha_4$-disulfosäure kocht man nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 83 146) die α_1-Naphtylamin-$\alpha_2 \beta_3 \alpha_4$-trisulfosäure mit mässig concentrirter Schwefelsäure. — 10 k α_1-naphtylamin-$\alpha_2 \beta_3 \alpha_4$-trisulfosaures Natrium werden mit 50 k Schwefelsäure von 75 Proc. 4 bis 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die noch warme Reactionsmasse wird in 120 *l* Wasser gegossen. Nach längerem Stehen scheidet sich die α-Naphtylamindisulfosäure ab.

Zur Darstellung der $\alpha_1 \beta_1$-Naphtylaminsulfosäure dient nach G. Tobias (D. R. P. Nr. 79 132) das α-naphtylsulfaminsaure Natrium. Dasselbe wird gut getrocknet und in einem geschlossenen Gefäss in einer völlig trocknen und möglichst sauerstofffreien Atmosphäre, z. B. in einem trocknen Kohlensäurestrom, einige Stunden auf 185 bis 190° so lange erhitzt, bis die verdünnte Lösung einer Probe, nach Zusatz von Salzsäure aufgekocht, beim Uebersättigen mit Natronlauge keine Naphtylaminabspaltung mehr anzeigt. Es findet hierbei eine Umlagerung in die α-Naphtylamin-o-sulfosäure statt.

Naphtylendiaminsulfosäuren erhält man nach A. Fischesser & Cp. (D. R. P. Nr. 79 577) durch Einwirkung von Sulfitlösungen auf die Dinitronaphtaline. Es findet hierbei neben der Reduction ein Eintritt von Sulfogruppen in den Naphtalinkern statt, deren Anzahl mit der Art des angewendeten Dinitronaphtalins und der eingeschlagenen Arbeitsweise wechselt. Die Ueberführung des Peridinitronaphtalins in $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtylendiamintrisulfosäure erfolgt am glattesten durch wässerige Lösungen von Sulfiten. 20 k fein gemahlenes Peridinitronaphtalin werden mit 200 k 40proc. Natriumbisulfitlösung in offenen oder geschlossenen Gefässen zum Kochen erhitzt, bis sämmtliches Dinitronaphtalin gelöst ist. Die tiefgelb gefärbte Lösung wird darauf mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, wodurch sich die entstandene Naphtylendiamintrisulfosäure in Form des sauren Natronsalzes:



$$C_{10}H_3\begin{matrix}(NH_2)_2\\(SO_3Na)_2\\SO_3H\end{matrix} + 2\,aq.$$

krystallinisch abscheidet. Die Abscheidung kann durch Einleiten von Salzsäuregas eventuell vervollständigt werden. Für die meisten Zwecke ist jedoch die Abscheidung der Säure nicht nothwendig, sondern man kann die von überschüssiger schwefliger Säure befreite Lösung direct benutzen.

Zur Darstellung von α- und β-Naphtylglycin soll man nach J. Wiess (D. R. P. Nr. 79 861) α- bez. β-Naphtylamin in Essigsäurelösung allmählich in kochende wässerige Chloressigsäure einfliessen lassen. 75 Th. Monochloressigsäure werden in der doppelten Menge Wasser gelöst, zum Kochen erhitzt und 90 Th. α-Naphtylamin in 50proc. Essigsäure gelöst, so zufliessen gelassen, dass die Flüssigkeit im Sieden bleibt. Wenn die Flüssigkeit so weit eingedampft ist, dass sie zu erstarren beginnt, was unter den obigen Verhältnissen in $^1/_2$ Stunde schon der Fall ist, so wird mit einer caustischen Lauge neutralisirt, viel Wasser hinzugegeben und abgekocht. Dadurch geht das α-Naphtylglycin als Natron- oder Kalisalz in Lösung, während das gebildete salzsaure α-Naphtylamin zersetzt und Naphtylamin ausgeschieden wird. Letzteres wird abfiltrirt, in Alkoholäther gelöst und gereinigt und so quantitativ wieder zurückgewonnen. Das Filtrat wird mit concentrirter Salzsäure schwach angesäuert und das ausfallende Glycin mit Wasser gereinigt und getrocknet.

Zur Darstellung der Dioxynaphtalinsulfosäure ($OH : OH : SO_3H = \alpha_1 : \beta_4 : \alpha_2$) schmilzt die Basler chemische Fabrik Bindschedler (D. R. P. Nr. 81 938) die α-Oxynaphtoëdisulfosäure ($OH : COOH : SO_3H : SO_3H = \alpha_1 : \beta_1 : \alpha_2 : \beta_4$) mit Alkalien bei 230 bis 290°. — 50 k α-oxynaphtoë-disulfosaures Natron werden mit etwa 200 k Aetznatron bez. Aezkali 3 bis 4 Stunden bei 230 bis 290° geschmolzen, nöthigenfalls unter Zusatz von Wasser, um ein zu frühzeitiges Erstarren der Schmelze zu verhüten. Man löst die Schmelze in Wasser, säuert stark mit Mineralsäuren an und kocht längere Zeit, alsdann neutralisirt man mit Soda und filtrirt. Man erhält so eine Lösung des Natronsalzes der $\alpha_1\beta_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure, welche schön violettblaue Fluorescenz zeigt und direct zur Farbstoffdarstellung verwendet werden kann.

Nach dem Zusatzpat. 83 965 werden 50 k $\alpha_1\beta_4$-dioxy-β_1-naphtoë-α_2-sulfosaures Natron im Autoclaven mit 5 hl Wasser und 100 k einer 30proc. Natronlauge 6 bis 8 Stunden auf 140 bis 160° erhitzt. Alsdann säuert man die Reactionsmasse mit Salzsäure an, filtrirt nach dem Erkalten, neutralisirt mit Soda, kocht mit Thierkohle und filtrirt. Die Lösung enthält das Natronsalz der neuen Dioxynaphtalinsulfosäure und gibt zum Unterschied zur Ausgangssäure mit Tetrazodianisol ein in Sodalösung unlösliches Zwischenproduct.

Phtalonsäure (Phenylglyoxyl-o-carbonsäure) durch Oxy-

dation von Naphtalin mittels Permanganaten nach J. Tcherniac (D. R. P. Nr. 79693). Nach Lassen (Lieb. Ann. 144, 71) wird Naphtalin durch eine siedende Lösung von Kaliumpermanganat in viel Kohlensäure und wenig Phtalsäure verwandelt. Nach Tcherniac entsteht jedoch als Hauptproduct eine Säure, $C_9H_6O_5$, welche mit der o-Carboxphenylglyoxylsäure $C_6H_4<\begin{matrix}COCO_2H\\CO_2H\end{matrix}$ identisch ist. Dieselbe soll zur Darstellung der Phtalsäure dienen. Zu diesem Zwecke säuert man das filtrirte, alkalische Einwirkungsproduct an und oxydirt in saurer Lösung zu Phtalsäure.

Zur Reinigung von Rohanthracen empfehlen die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 78861) Aceton. 560 k Rohanthracen werden in einem mit Rührwerk versehenen geschlossenen Cylinder mit Dampfmantel mit 750 k Aceton oder der gleichen Menge Acetonöl oder eines höheren Homologen des Acetons, wie Methyläthylketon o. dgl. angerührt. Alsdann wird die Masse bis auf 60° erwärmt und während 1 Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Nach dieser Zeit wird erkalten gelassen, das Anthracen abfiltrirt und mit 375 k des Lösungsmittels nachgewaschen. Dieses zum Auswaschen dienende Aceton wird gesondert aufgefangen und zu einem neuen Reinigungsprocess wieder verwendet. Aus den ersten Mutterlaugen wird das Aceton durch Abdestilliren wiedergewonnen. Das auf dem Filter zurückgebliebene Anthracen wird in üblicher Weise gepresst und getrocknet. Bei Anwendung eines 34- bis 35proc. Anthracens wird so mit grösster Leichtigkeit ein Anthracen von 82 Proc. erhalten, während der nach dem Abdestilliren der Mutterlauge übrigbleibende Rückstand nur wenige Procente Anthracen enthält.

Die β-Anthrachinoncarbonsäure erhält man nach Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 80407) dadurch, dass man die p-Toluyl-o-benzoësäure durch Oxydationsmittel in Terephtaloyl-o-benzoësäure verwandelt und diese durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in Anthrachinoncarbonsäure überführt. 10 k Toluylbenzoësäure werden in 2 hl Wasser und verdünnter Natronlauge gelöst, die berechnete Menge Permanganat zugegeben und die Flüssigkeit eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Etwa überschüssig vorhandenes Permanganat wird dann mit Bisulfitlösung zerstört, die Lösung vom Braunstein abfiltrirt und angesäuert, wobei die neue Säure sich in weissen Nädelchen abscheidet. Sie schmilzt bei 234°, ist sehr schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht dagegen in Alkohol und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen dünnen Nadeln; sie löst sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe. — 20 k Terephtaloyl-o-benzoësäure werden mit 200 k Schwefelsäure von 66° B. einige Stunden auf 150 bis 180° erhitzt, wobei ganz glatte Condensation erfolgt. — Beim Eingiessen der sauren Lösung in Wasser fällt die Anthrachinoncarbonsäure aus; sie ist vollständig rein und krystallisirt aus Eisessig in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 284°.

Zur Abscheidung organischer Basen wie Anilin, Toluidin, Xylidin, Naphtylamin u. s. w. aus den rohen Reductionsmassen, wie dieselben bei der Verarbeitung von Nitroverbindungen mittels Eisen und Säuren gewonnen werden, sollen nach *Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer* (D. R. P. Nr. 83 560) diese Massen zur Entfernung der nebenher erhaltenen Eisenverbindungen der Einwirkung von Magneten ausgesetzt werden. Die rohe, nach den üblichen Methoden durch Reduction von α-Nitronaphtalin gewonnene Masse z. B. wird in geeigneten Apparaten bei 50 bis 60° der Einwirkung eines Systems von Elektromagneten ausgesetzt. Befindet sich letzteres am Boden des Apparates, so erfolgt im Augenblick des Stromschlusses eine fast augenblickliche Trennung von obigen Rohnaphtylamin- und Eisenrückständen, indem diese mit Einschluss selbst des schwammförmig in der Masse vertheilten Oxyduloxyds niederfallen. Das Naphtylamin wird abgelassen, die Eisenrückstände aber werden nach Oeffnung des Stromes mit warmem Wasser oder besser Salzlösungen verrührt, auf diese Weise von mechanisch festgehaltenen Oelmengen befreit und durch erneutes Schliessen des Stromes zu Boden geschlagen. Nach dem Abziehen des Oel- und Lösungsgemenges wird der letztere Theil des Processes nöthigenfalls so oft wiederholt, bis die Eisenrückstände völlig frei von organischer Base sind. Die Weiterverarbeitung des auf diese Weise im Zustande grosser Reinheit gewonnenen Naphtylamins erfolgt dann in üblicher Weise.

Zur Bestimmung des Paraffins in Rohanthracen wird nach *F. Heusler* und *J. Herde* (Z. angew. 1895, 253) das Rohanthracen (mindestens 2 g) in ein Kölbchen von etwa 150 cc Inhalt hineingewogen und anfangs tropfenweise unter Kühlung mit Eiswasser mit rauchender Salpetersäure (25 cc auf 2 g Anthracen) übergossen. Nachdem alle Salpetersäure zugesetzt ist, wird bis zur vollendeten Lösung des Anthracens digerirt und sodann kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles Paraffin geschmolzen ist. Nach dem Erkalten wird das Paraffin auf einem kleinen Asbestfilter abgesaugt und mit rauchender Salpetersäure so lange nachgewaschen, bis ein Tropfen des Filtrats mit Wasser keine Trübung mehr gibt. Darauf wäscht man so lange mit Wasser, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt, sodann stellt man unter das Filtrirröhrchen einen Reagircylinder und spült zunächst mit Alkohol, dann mit warmem Aether das Paraffin in diesen Cylinder. Der Alkohol wird in eine gewogene Porzellanschale gespült und auf dem Wasserbad verdunstet, sodann wird die ätherische Lösung zugegeben, der Aether an einem warmen Ort verdunstet, das hinterbleibende Paraffin bei 105 bis 110° eine halbe Stunde getrocknet und gewogen.

Amalgamirtes Aluminium empfehlen *H. Wislicenus* und *L. Kaufmann* (Ber. deutsch. 1895, 1323) als neutrales Reductionsmittel:



$$Al + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3H.$$

Die Vortheile des Verfahrens sind besonders bei der Hydrirung ungesättigter (speciell aromatischer) Kohlenstoffkerne, wie bei Resorcin,

Phloroglucin, ferner bei der Reduction von Ketonen, Lactonen, Säuren der Zuckergruppe, Diazoverbindungen u. s. w. wesentlich. Natriumnitrit wird in kalter concentrirter wässeriger Lösung hauptsächlich zu Hydroxylamin, theils bis zu Ammoniak reducirt (vgl. Z. angew. 1895, 576).

Arzneimittel.

Eisenhämol. Nach E. Merck (D. R. P. Nr. 83 532) wird eine 5proc., von den Blutkörperchenhüllen befreite Lösung von Rinderblut unter beständigem Umrühren mit einer 1proc., keine freie Schwefelsäure enthaltenden Eisenoxydsulfatlösung in Mengen versetzt, dass auf 1 *l* Blut etwa 4,5 g Eisen entfallen würden, wobei indessen ein kleiner Ueberschuss der Eisenlösung nichts schadet. Nach gutem Umrühren neutralisirt man die stark sauer gewordene Mischung, welche völlig klar geblieben sein muss, mit kohlensaurem Natron in höchstens 1proc. Lösung, welche man unter beständigem Umrühren langsam zusetzt. Es entsteht ein voluminöser, brauner Niederschlag von Eisenhämol, dem, wenn etwas Eisenlösung im Ueberschuss vorhanden war, etwas Eisenoxydhydrat beigesellt ist. Der Niederschlag wird in der Filterpresse abgepresst und mit destillirtem Wasser nachgewaschen, bis kein schwefelsaures Natron im Waschwasser mehr nachweisbar ist, zu welcher Zeit auch das Serumeiweiss vollständig als entfernt zu betrachten ist. Der Niederschlag muss in 1proc. Sodalösung sich vollständig klar auflösen; ist demselben Eisenoxydhydrat beigemengt, so muss er behufs Reinigung von demselben in Wasser suspendirt, durch Zusatz einer 0,1proc. Natriumsuperoxydlösung oder auch von Sodalösung das Eisenhämol in Lösung gebracht, vom Eisenoxydhydrat abfiltrirt und aus der Lösung das Eisenhämol durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wieder ausgefällt werden. Der dann von neuem vollständig ausgewaschene Niederschlag wird abgepresst und vorsichtig bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Bedingung ist, dass die gesammten Lösungen und Fällungen u. dgl. bei einer 0° nicht wesentlich übersteigenden Temperatur vorgenommen werden.

Die Darstellung von reinschmeckendem, flüssigem Haemoglobin aus Thierblut geschieht nach Hommel (D. R. P. Nr. 81 391) durch abwechselndes Behandeln im Vacuum und Versetzen mit Wasser, indem man dem Blute im ersten Stadium seiner Behandlung einen fäulnisswidrigen Stoff, wie Kreosot, Alkohol u. dgl. zusetzt, welcher derart flüchtig ist, dass er gleichzeitig mit den fäulnissbegünstigenden fremden Stoffen im Vacuum ausgetrieben wird.

Jodverbindungen der Eiweissstoffe werden nach A. Liebrecht und F. Röhmann (D. R. P. Nr. 79 926) erhalten, wenn man innige Gemenge von Jod und Caseïn oder anderen Eiweissstoffen erwärmt. Zur Darstellung des Jodcaseïns wird 1 k Caseïn mit 250 g Jod innig gemischt und das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Das gebildete Jodcaseïn ist ein gelbbraunes Pulver, in welchem das Jod locker gebunden ist. Eine andere Jodverbindung des Caseïns wird dargestellt

durch Lösen von Caseïn in überschüssigem Alkali, Versetzen mit Jodjodkaliumlösung und Ausfällen des Jodcaseïns durch Säuren. Die Jodverbindungen anderer Eiweisskörper, wie Serumalbumin, Myosin, Hühnereiweiss, Paracaseïn, Acidalbumin, Alkalialbuminat, Albumosen, Pepton. dep. sicc. werden in analoger Weise dargestellt. — Die Producte sollen zu medicinischen Zwecken verwendet werden.

Zur Herstellung einer resorbirbaren Eisenverbindung versetzen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 83 041) Molken mit Kalkmilch oder Barythydrat, oder mit einem Kalk- oder Barytsalze oder einem anderen mit Phosphaten einen Niederschlag gebenden Salze unter Neutralisation der freien Säure mit Alkali oder Carbonat; oder sie werden bei genügender Anwesenheit von Erdalkalien nur mit den Neutralisationsmitteln versetzt. Sodann wird filtrirt, der etwaige Ueberschuss von Erdalkalien in dem Filtrat durch Kohlensäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure entfernt und schliesslich durch Eisenchlorid oder ein anderes Eisensalz die resorbirbare Eisenverbindung in der Wärme gefällt. Das Product wird abgenutscht, gewaschen und getrocknet; es zeigt alle charakteristischen Eigenschaften des aus dem Fleischextract auf gleiche Weise gewonnenen Präparats. (Vgl. J. 1894, 964.)

Abscheidung von Deuteroalbumosen aus dem aus Verdauungsflüssigkeiten oder käuflichen Eiweisspräparaten erhaltenen und von primären Albumosen befreiten Gemisch von Deuteroalbumosen, Peptonen und Salzen geschieht nach R. Neumeister und M. Matthes (D. R. P. Nr. 81 846) durch die Entfernung der Salze durch Dialyse und hierauf folgendes Eingiessen der durch Verdampfen eingeengten Lösung in die 6- bis 8fache Menge Alkohols behufs Ausfällung der Deuteroalbumosen und Trennung derselben von den Peptonen.

Zur Herstellung von Formaldehyd empfiehlt B. Tollens (Ber. deutsch. 1895, 261) eine mit Methylalkohol gefüllte gewöhnliche gläserne Spirituslampe, deren wenig hervorragender Docht von einer 2 cm hohen und fast 1 cm im Durchmesser haltenden, aus feinem Platindrahtnetz gebogenen Haube umgeben ist. Diese cylindrische, oben rund geschlossene Haube wird auf den horizontalen Theil des Dochthalters gesetzt. Bringt man an den unteren Theil dieses Platindrahtaufsatzes ein brennendes Zündholz, so zeigt sich bald eine kleine Flamme, welche, sich vergrössernd, das Platindrahtnetz zum Glühen bringt. Setzt man nun den Glashut der Spirituslampe einen Augenblick auf, so erlischt die Flamme, und es beginnt nach sofortiger Entfernung des Hutes die Entwicklung von Formaldehyd durch die unvollkommene Verbrennung des Methylalkohols, welchen der Docht heraufschafft, und welcher in der Nähe des stets glühend bleibenden Platins verdampft.

Desinfections- und Conservirungsmittel. Nach M. Richter (D. R. P. Nr. 84 338) soll statt der bekannten wässrigen Formaldehydlösung für Desinfektionszwecke eine Lösung des Aldehyds in Kohlenwasserstoffen, z. B. Benzin, verwendet werden, der zweckmässig

noch eine alkoholische Lösung fettsaurer Alkalien zugesetzt wird. Eine derartige Flüssigkeit soll vor einer wässrigen den Vorzug haben, dass sie sich ausser zu Desinfectionszwecken gleichzeitig zur chemischen Wäscherei eignet.

Bestimmung von Formaldehyd besprechen G. Romijn (Ph. Centrh. 1895, 630), Th. Salzer (Ph. Zg. 1895, 157) und M. Klar (das. 438 u. 611).

Desinficirende Eigenschaften des Formaldehyds findet nach L. Lewin (Med. Wochenschr. 1895, 268) ihre Begrenzung bei der Desinfection von Räumen und Gegenständen; Kleiderballen lassen sich z. B. nicht desinficiren. Um eine Reinigung derselben vorzunehmen, müssen schichtweise mit Formalin getränkte Tücher zwischen die Desinfectionsobjecte gelegt werden.

Zur Gewinnung reiner Phenole aus Gemengen werden nach L. Lederer (D. R. P. Nr. 79 514) die durch Einwirkung von Chloressigsäure auf die rohen Kresole, Thymol, Carvakrol, Eugenol, Guajakol und Kreosol bei Gegenwart von Natronlauge entstandenen Phenoxacetsäuren entweder als solche oder in Form ihrer Natriumsalze durch fractionirtes Lösen oder Krystallisiren getrennt und aus den auf diese Weise rein erhaltenen Phenoxacetsäuren durch Erhitzen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure abgespalten. — 10 Th. Rohkresol, 9 Th. Chloressigsäure und 33 Th. Natronlauge (25proc.) werden etwa 12 Stunden auf 100 bis 120° erwärmt. Die Reactionsmasse erstarrt nach dem Erkalten zu einem dicken Krystallbrei, aus welchem durch Abpressen o-kresoxacetsaures Natrium, verunreinigt durch eine geringe Menge nicht in Reaction getretener Kresole, welche durch Ausschütteln mit Aether oder Abblasen mit Wasserdampf leicht zu entfernen sind, als Lauge abgeschieden wird. Der ausgepresste Krystallkuchen wird nunmehr mit warmen Wasser ausgelaugt, wodurch m-kresoxacetsaures Natrium in Lösung gebracht wird, während p-kresoxacetsaures Natrium zurückbleibt und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser von den letzten Spuren des m-kresoxacetsauren Salzes befreit wird. Die Reactionsmasse kann jedoch auch, nachdem die unveränderten Kresole auf angegebene Weise entfernt worden sind, direct mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure zerlegt werden. Die rohen Kresoxacetsäuren werden dann zunächst mit wenig warmem Benzol behandelt, wodurch die m-Verbindung in Lösung gebracht wird. Durch kochendes Benzol (etwa vierfache Menge der festen Substanz) wird die p-Säure aufgenommen, während die o-Kresoxacetsäure infolge ihrer schweren Löslichkeit zurückbleibt. — Auf diese Weise werden auch Gemenge von anderen Phenolen (wie Kreosot, Nelkenöl u. dgl.) zerlegt.

Löslichmachen von Phenolen, Kohlenwasserstoffen und anderen in Wasser unlöslichen oder schwer löslichen Körpern von O. Helmers (D. R. P. Nr. 80 260). Im Patent 76 132 ist ausgeführt, dass durch die Gegenwart der an sich in Wasser löslichen Bestandtheile des neutralen bez. neutralisirten, durch geeignete Einwirkung von

Schwefelsäure auf Mineralöle oder ähnliche Kohlenwasserstoffe gewonnenen und sulfidartig gebundenen Schwefel enthaltenden Productes die klare Lösung mancher in Wasser unlöslicher Stoffe ermöglicht wird. Das Lösungsvermögen der sulfonirten Substanzen ist aber keineswegs durch den sulfidartig gebundenen Schwefel bedingt, vielmehr lassen sich auch die nach den Patenten Nr. 56401 und 65850 aus schwefelfreien Kohlenwasserstoffen dargestellten Producte in gleicher Weise als Lösungsmittel für Phenole verwenden. Es müssen mithin die Sulfosäuren bez. deren Salze die Lösung der beigemischten wasserunlöslichen Körper bewirken. Dieses in den Patenten Nr. 56401 und 65850 erwähnte Lösungsvermögen der in den Tumenolen und sulfonirten Harzölen enthaltenen Sulfonsäuren erstreckt sich auch auf Phenole, Kohlenwasserstoffe, ätherische Oele u. s. w. Eine gleichartige Mischung beider Körper wird durch inniges Verreiben derselben bez. durch Wasserzusatz oder gelindes Erwärmen erreicht. In anderen Fällen müssen die Bestandtheile in Alkohol oder ähnlichen Flüssigkeiten gelöst werden; nach dem Mischen wird das Lösungsmittel durch Destillation wieder entfernt.

Tumenole. Nach O. Helmers (D. R. P. Nr. 82075) werden die als Tumenole und sulfonirte Harzöle bezeichneten, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf schwefelfreie Mineralöle und Harzöle gewonnenen Producte in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und durch Erhitzen vom überschüssigen Ammoniak und vom Wasser befreit. Der gepulverte Rückstand wird mit Alkohol ausgelaugt und die Extraction so lange fortgesetzt, bis der Rückstand, mit Wasser erwärmt, dasselbe nicht mehr bräunt. Nach dem Verdunsten des Alkohols werden aus dem alkoholischen Extract die an sich in Wasser löslichen Bestandtheile des Tumenols als braune, geruchlose, pulverisirbare Masse erhalten, die äusserst leicht, selbst in kaltem Wasser löslich ist. Sie löst sich nicht in Aether und Benzol, doch theilweise in Chloroform.

Thiole erhält man nach E. Jacobsen (D. R. P. Nr. 78835) dadurch, dass man ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder Gemische, die ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, zunächst mit Schwefelsäure behandelt und das gereinigte Product nachträglich schwefelt durch Erhitzen mit Schwefel. Es wird z. B. das Braunkohlentheeröl, das zur Fabrikation von Thiol vorwiegend gebraucht wird, zunächst mit Schwefelsäure von 1,844 spec. Gew. behandelt, wobei nur die ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Reaction treten, während die gesättigten unangegriffen bleiben. Nachdem diese letzteren mechanisch entfernt sind, wird das Reactionsproduct durch Eingiessen in Wasser und Aussalzen gereinigt und bei gelinder Wärme getrocknet. Das trockene Product wird nun mit Schwefel im offenen Gefäss langsam auf 155° erwärmt. Nach geschehener Einwirkung, die unter Schwefelwasserstoffentwickelung erfolgt, wird die erkaltete Masse in heissem Wasser gelöst, filtrirt, vorhandene und geringe Spuren von Säuren mit Ammoniak neutralisirt und schliesslich dialysirt. Die so von allen Salzen befreite Lösung wird bei niederer Temperatur eingedampft. Das erhaltene Product ist

mit dem nach D. R. P. Nr. 38416 und Nr. 54501 dargestellten Thiol identisch.

Werthbestimmung von Kresol bespricht A. Schneider (Ph. Centrh. 1895, 552). — Werthbestimmung von Guajacol nach Hähle und Seifert (Ph. Zg. 1895, 61).

Kreosot aus Buchenholz und Eichenholz enthält nach A. Béhal und E. Choay (Bull. chim. 11, 939):

Kreosot aus:	Buchenholz Siedep. 200 bis 210°	Buchenholz 200 bis 220°	Eichenholz 200 bis 210°
Monophenole	39,00 Proc.	39,00 Proc.	55,00 Proc.
Guyaacol	26,48 „	19,72 „	14,00 „
Kreosol und Homologe	32,14 „	39,98 „	31,00 „
Verlust	2,38 „	1,30 „	— „

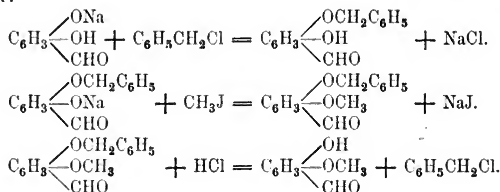
Darstellung von Vanilin. Nach Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) (D. R. P. Nr. 80498) lassen sich die Salze der aromatischen p-Sulfoderivate des Protocatechualdehyds vom Typus des p-Benzolsulfoprotocatechualdehyds in m-Stellung methyliren, ohne dass dabei eine Abspaltung der aromatischen Sulfogruppe oder eine Umlagerung stattfindet; die so gebildeten unlöslichen Stoffe lassen sich dann mit überschüssigem Alkali verseifen. Zur Methylirung des p-Benzolsulfoprotocatechualdehyds gibt man zu einer Lösung von 40 g Benzolsulfoprotocatechualdehyd und 30 g Jodmethyl in 70 g Methylalkohol 40 cc alkoholische Kalilauge von 20 Proc. KOH, besser die äquivalente Menge Natriummethylat, lässt entweder längere Zeit bei gelinder Temperatur stehen oder erhitzt kurze Zeit unter Druck im Wasserbade. Nach dem Abdunsten des Spiritus wird das rückständige Oel mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natronlauge geschüttelt, um kleine Mengen unveränderten Benzolsulfoprotocatechualdehyds zu entfernen. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt das Benzolsulfovanilin als dickes Oel zurück, welches rasch erstarrt und in bei 69 bis 70° schmelzenden Krystallen erhalten werden kann. — Der Methyläther des Benzolsulfoprotocatechualdehyds ist in kohlensauren Alkalien unlöslich, ebenso in kalter Natronlauge. Beim Kochen mit letzterer spaltet sich indessen der Methyläther in benzolsulfosaures Natron und Vanilinnatrium. — Die Methylirung des p-Toluolsulfoprotocatechualdehyds wird in derselben Weise mit Halogenmethyl oder methylschwefelsaurem Salz ausgeführt. Das p-Toluolsulfovanilin krystallisirt aus Alkohol in derben Nadeln und schmilzt gegen 115°. — Die Methyläther dieser Sulfoderivate kann man etwa durch Behandeln mit kochender Alkalilauge in das Salz einer aromatischen Sulfosäure und in das Alkalisalz des Vanilins spalten. Man verfährt bei der Spaltung z. B. in der Weise, dass man p-Benzolsulfo-m-methylprotocatechualdehyd in kochende verdünnte Natronlauge einträgt und das Kochen fortsetzt, bis vollständige Lösung eingetreten ist.

Homologe des Vanilins erhält man nach dem Zusatzpat. 81352 dadurch, dass man das Halogenmethyl bez. methylschwefelsaure

Salz durch die äquivalenten Mengen anderer Halogenalkyle, wie Halogenäthyl, -propyl, -butyl, -isobutyl, bez. andere alkylschwefelsaure Salze, wie äthyl-, propyl-, butyl-, isobutylschwefelsaures Salz, ersetzt. Zu einer Lösung von 40 g p-Benzolsulfoprotocatechualdehyd und 23 g Jodäthyl in 80 g Spiritus gibt man 40 cc alkoholische Kalilauge von 20 Proc. KOH, besser die äquivalente Menge Natriumäthylat, und lässt entweder längere Zeit bei gelinder Temperatur stehen oder erhitzt kurze Zeit unter Druck im Wasserbade. Nach dem Abdunsten des Spiritus wird das rückständige Oel mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natronlauge geschüttelt, um kleine Mengen unveränderten Benzolsulfoprotocatechualdehyds zu entfernen. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt der p-Benzolsulfoprotocatechualdehyd-m-äthyläther als dickes Oel zurück, welches nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt. Derselbe krystallisirt aus Spiritus in derben Krystallen vom Schmelzpunkt 72° und bedarf keiner weiteren Reinigung zur Darstellung des Protocatechualdehyd-m-äthyläthers. Ebenso verfährt man bei der Darstellung des p-Benzolsulfoprotocatechualdehyd-m-propyl-, -m-butyl- und -m-isobutyläthers.

Zur Darstellung von Vanilin will die Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) (D. R. P. Nr. 82 747) Verbindungen vom Typus des p-Benzolsulfoprotocatechualdehyds bez. deren Salze mit Natriumalkylaten behandeln. 8 g p-Benzolsulfoprotocatechualdehyd werden in 8 g trockenem Methylalkohol gelöst und mit 13,3 cc Natriummethylatlösung (von 10 Vol.-Proc.) 4 bis 5 Stunden auf etwa 130° erhitzt. Nach dem Abdunsten des Spiritus wird der Rückstand mit Natronlauge gekocht, sodann angesäuert und das entstandene Gemisch von Protocatechualdehyd und Vanilin mit Aether ausgezogen. Dieselben werden auf bekannte Weise getrennt. In derselben Weise können Protocatechualdehyd-m-äthyläther, sowie die anderen Homologen des Vanilins durch Einwirkung von Natriumalkylat auf die Verbindungen vom Typus des p-Benzolsulfoprotocatechualdehyds erhalten werden.

Vanilin. Ein anderes Verfahren der Schering'schen Fabrik (D. R. P. Nr. 82 816) besteht darin, dass man die Monometallsalze (s. o.) in den Benzyläther ($OC_7H_7 : CHO = 1:4$) überführt, diesen methylirt und den auf solche Weise erhaltenen Vanilinäther spaltet:



$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}ONa\\OH\\CHO\end{matrix}\right. + C_6H_5CH_2Cl = C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OCH_2C_6H_5\\OH\\CHO\end{matrix}\right. + NaCl.$$

$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OCH_2C_6H_5\\ONa\\CHO\end{matrix}\right. + CH_3J = C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OCH_2C_6H_5\\OCH_3\\CHO\end{matrix}\right. + NaJ.$$

$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OCH_2C_6H_5\\OCH_3\\CHO\end{matrix}\right. + HCl = C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OH\\OCH_3\\CHO\end{matrix}\right. + C_6H_5CH_2Cl.$$

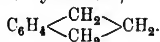
Die Ueberführung des Protocatechualdehyds in den Benzyläther geschieht z. B. in der Weise, dass man ein Molecül Alkalihydrat zu einer alkoholischen oder wässerigen Lösung des Protocatechualdehyds gibt, sodann Benzylchlorid hinzufügt und einige Stunden im Wasserbade kocht. Das Reactionsproduct wird auf bekannte Weise isolirt, der Monobenzyläther vom gleichzeitig entstandenen Dibenzyläther durch Lösen in Alkalilauge getrennt und sodann entweder durch Krystallisation oder besser durch Ueberführung in das in wässeriger Alkalilauge schwer lösliche Natron- oder Kalisalz gereinigt. 1,38 k Protocatechualdehyd wird in etwa 3 k Spiritus gelöst, die Lösung wird sodann mit alkoholischer Kalihydratlösung, welche 0,56 k KOH enthält, und mit 1,27 k Benzylchlorid versetzt und einige Stunden im Wasserbade erwärmt. Der nach Verdunsten des Alkohols erhaltene Rückstand wird in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge ausgezogen. Der alkalische Auszug kann nun entweder mit Natronlauge übersättigt werden, wobei sich das in Natronlauge schwer lösliche Natronsalz des p-Benzylprotocatechualdehyds abscheidet, oder es wird, was vortheilhafter ist, zunächst angesäuert, der ausgeschiedene Kuchen in Spiritus gelöst und mit gerade ausreichender Menge Natronlauge versetzt, wobei sich das Natronsalz des p-Benzylprotocatechualdehyds ausscheidet. Der freie p-Benzylprotocatechualdehyd krystallisirt aus Spiritus in derben Blättern und schmilzt bei 122°. Der isomere, sich hierbei gleichzeitig bildende Metabenzyläther schmilzt bei 113 bis 114°. Man kann bei der Darstellung des Parabenzyläthers vortheilhafter auch in der Weise verfahren, dass man das Kaliumsalz des Protocatechualdehyds in Wasser löst und am Rückflusskühler mit Benzylchlorid kocht. — Die Methylirung geschieht am besten in der Weise, dass man das Alkalisalz des Monobenzyläthers in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl behandelt; man gelangt so zum Protocatechualdehydbenzylmethyläther. An Stelle des Halogenmethyls kann auch methylschwefelsaures Salz benutzt werden. Oder 2,28 k Benzylprotocatechualdehyd und 1,5 k Jodmethyl, in 10 k Methylalkohol gelöst, werden mit einer methylalkoholischen Kalilösung, welche 0,56 k KOH enthält, einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Der entstandene Benzylmethyläther wird auf bekannte Weise isolirt. Der so erhaltene Vanilinäther wird in bekannter Weise vermittelst Salzsäure verseift.

Zur Darstellung von Vanilin wird nach W. Majert (D. R. P. Nr. 82924) 1 Th. Vanilinmandeläthersäure oder Vanilin-ω-paratoluyläthersäure in fein gepulvertem Zustande mit 5 Th. concentrirter Salzsäure unter Druck auf 80 bis 90° erhitzt. Nach 24 Stunden ist vollständige Spaltung eingetreten. Das Reactionsproduct wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung vom Rückstand abfiltrirt und nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung erhält man das Vanilin in bekannter Weise (Z. angew. 1895, 577).

Verfahren zur Darstellung von Oxyaldehyden der aromatischen Reihe von M. C. Traub (D. R. P. Nr. 80195) ist

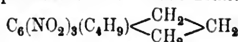
eine Abänderung der Reimer'schen Reaction, indem das Wasser als Lösungs- und Verdünnungsmittel durch Alkohol und die gewöhnliche Lauge durch eine alkoholische ersetzt wird. So kann nach der folgenden Methode das Guajacol in Metamethoxysalicylaldehyd und Vanilin übergeführt werden: 10 k reines Krystallguajacol werden in der zehnfachen Menge Alkohol gelöst und mit 50 k Chloroform versetzt. Die Lösung wird fast zum Sieden erhitzt, dann lässt man eine alkoholische Lösung von 25 k Kaliumhydroxyd oder einer äquivalenten Menge Natriumhydroxyd allmählich zufliessen. Nach dem Ansäuern mit Salz- oder Schwefelsäure wird der Alkohol mit dem überschüssigen Chloroform abdestillirt. Aus dem Destillationsrückstand wird Vanilin und Metamethoxysalicylaldehyd in bekannter Weise extrahirt, getrennt und gereinigt. Unter den so veränderten Verhältnissen bevorzugt die Aldehydgruppe bei ihrem Eintritt in das Phenol die Parastellung.

Künstlicher Moschus aus Hydrinden nach Fabriques de produits chimiques (D. R. P. Nr. 80158). Nach Moschus riechende Nitroderivate liefern nicht nur die in dem Hauptpatente 47599 bez. den dazu gehörigen Zusatzpatenten angegebenen Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Butylxylole, sondern auch die Butyl- bez. Propyl- oder Amylverbindungen des Hydrindens,



$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH_2.$$

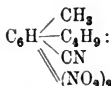
Das Hydrinden lässt sich nach den allgemeinen zur Alkylirung der Kohlenwasserstoffe gebräuchlichen Methoden butyliren, mit besonderem Vortheil kann die Friedel-Crafts'sche Chloraluminium-Methode angewandt werden. Zur Ueberführung der Hydrindenhomologen in die entsprechenden Trinitroderivate ist es vortheilhaft, durch schwächere Nitrirung erst ein Dinitroderivat darzustellen und dieses dann mit stärkerem Nitrirgemisch zu behandeln, da ein unvorsichtiges Nitriren leicht zu Dinitrobutylphtalsäure führt. Das Trinitrobutylhydrinden



$$C_6(NO_2)_3(C_4H_9)<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH_2$$

bildet lange, weisse, bei 140° schmelzende Nadeln, welche in kaltem Alkohol schwer löslich sind und einen intensiven, feinen Moschusgeruch besitzen.

Künstlicher Moschus. Dieselbe Fabrik (D. R. P. Nr. 84336) hat gefunden, dass nicht nur die in Pat. 47599 und 62362 genannten Kohlenwasserstoffe und Phenoläther, sondern auch die Cyanabkömmlinge derselben verwendet werden können. 10 Th. Butyltoluolcyanid werden eingetragen in ein Gemisch von 40 Th. rauchender Salpetersäure von etwa 50° B. und 80 Th. rauchender Schwefelsäure von 10 Proc. SO_3 und einige Stunden auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen und die ausgeschiedene Krystallmasse aus Alkohol krystallisirt. Man erhält so weisse Nadeln, welche bei 85,5° schmelzen und die Zusammensetzung eines Dinitrobutyltolylcyanids zeigen.



In ähnlicher Weise werden auch die anderen Cyanide der Nitrirung unterworfen (Z. angew. 1896, 84).

Darstellung von Benzoësäuresulfinid (Saccharin) nach Basler Chemische Fabrik Bindschedler (D. R. P. Nr. 80 713). Beim Zusammenreiben von 15,3 k Thiosalicylsäure, $S_2(C_6H_4CO_2H)_2$, mit 21 k Phosphorpentachlorid entsteht das betreffende Säurechlorid, welches aus heissem Benzol in schönen Krystallen sich abscheidet. Das reine Product schmilzt bei 154°. In Anilin löst es sich in der Wärme unter Bildung des beim Verdünnen mit Alkohol sich abscheidenden Anilids. — Bei gelindem Erwärmen von 13 k dieses Chlorids mit 20 k festem Ammoniumcarbonat erhält man das Amid der Thiosalicylsäure, welches wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt bei 239° schmilzt. 21,5 k des Amids werden in etwa 25 hl heissem Wasser suspendirt; man lässt langsam eine Lösung von 39,5 k Kaliumpermanganat in etwa 12 hl Wasser zufliessen, filtrirt vom ausgeschiedenen Mangandioxyd ab, dampft auf $^1/_5$ des Volumens ein und scheidet durch Zusatz von Salzsäure das gebildete Saccharin ab.

Zur Darstellung der Benzamid-o-sulfosäure werden von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 84 666) 500 Th. o-Sulfobenzoësäure (saures Kaliumsalz) mit 300 Th. Rhodanammonium 20 bis 30 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt, wobei die Schmelze vortheilhaft während der ganzen Dauer der Operation mittels eines Rührwerks in Bewegung gehalten wird. Nach dem Erkalten wird die zu einem festen Kuchen erstarrte Schmelze fein gemahlen, mit siedendem Alkohol extrahirt und das in Form sandiger Krystalle zurückbleibende Kaliumsalz der Sulfosäure des Benzamids abfiltrirt. In ganz reinem Zustande erhält man es durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol. Es scheidet sich hierbei in Gestalt grosser, glänzender Krystalle ab. Dieses Kaliumsalz ist im Gegensatz zu dem der o-Sulfobenzoësäure in Wasser sehr leicht löslich. Bei längerem Kochen mit verdünnter Natronlauge tritt unter Entwickelung von Ammoniak Verseifung ein. Die o-Sulfosäure des Benzamids soll zur Darstellung von Saccharin Verwendung finden.

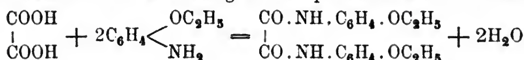
Die conservirende Wirkung von Saccharin ist nach Burkard und Seifert (Ph. Centrh. 1895, 365) nur gering.

Saccharine des Handels untersuchten R. Hefelmann (Ph. Centrh. 1895, 219) und R. Seifert (das. S. 321).

Para-Phenetolcarbamid bez. Para-Anisolcarbamid nach J. D. Riedel (D. R. P. Nr. 79 718). Im Patent 76 596 ist ausgeführt worden, dass eine nahezu quantitative Ausbeute an p-Phenetolcarbamid erhalten wird, wenn man eines der zu verwendenden Reactionsproducte, p-Phenetidin oder Harnstoff, zuvor an eine Säure bindet. Eine

ebenfalls fast theoretische Ausbeute erhält man, wenn man statt eines Harnstoffsalzes einen acidylirten Harnstoff mit p-Phenetidin erhitzt. In ganz analoger Weise entsteht durch Erhitzen von Acetylharnstoff mit p-Anisidin das p-Anisolcarbamid.

Darstellung von Di-p-Phenetidyloxamid geschieht nach J. D. *Riedel* (D. R. P. Nr. 79 099) durch Erhitzen von 1 Moleculargewicht Oxalsäure mit 2 Moleculargewichten p-Phenetidin auf 140 bis 145°.



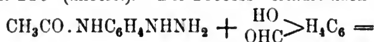
$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2C_6H_4\!\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5 \\ | \\ CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5 \end{matrix} + 2H_2O$$

Ist die Reaction beendet, d. h. entweicht kein Wasser mehr, so lässt man erkalten, zerkleinert das erhaltene poröse Reactionsproduct und wäscht zunächst mit Aether, um geringe Mengen färbender Substanz zu entfernen, dann mit heissem Wasser behufs Entfernung unveränderter Oxalsäure. Schliesslich krystallisirt man aus heissem Eisessig um und wäscht, um die letzten Spuren des letzteren zu beseitigen, nochmals mit Wasser. Das so dargestellte Di-p-Phenetidyloxamid, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{18}H_{20}N_2O_4$ entsprechend ermittelt wurde, bildet eine aus feinen Krystallnädelchen bestehende weisse Krystallmasse. Es schmilzt bei 263°, ist unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in absolutem Alkohol, Benzol und Chloroform, leichter löslich in heissem Eisessig, aus dem es in Nadeln krystallisirt. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure geht das Di-p-Phenetidyloxamid zunächst in Lösung und wird dann zersetzt unter Entwickelung eines Gasgemisches, in dem Kohlensäure vorherrschend ist. Durch längeres Erhitzen mit Alkalilauge wird das Di-p-Phenetidyloxamid gespalten in p-Phenetidin und Alkalioxalat. — Das Di-p-Phenetidyloxamid soll für die Darstellung von Körpern dienen, welche für den therapeutischen Gebrauch bestimmt sind.

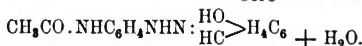
Acetylamidophenylhydrazin erhält *Riedel* (D. R. P. Nr. 80 843) durch Diazotiren von Amidoacetanilid und Reduction der erhaltenen Diazoverbindung. 50 g p-Amidoacetanilid werden nach und nach unter Umrühren in ein Gemisch von 100 cc Salzsäure (1,19) und 100 g Eis eingetragen. Das salzsaure Salz scheidet sich durch diese Behandlung in fein vertheiltem Zustande aus, ohne dass eine Abspaltung der Acetylgruppe erfolgt. In diesen durch eine Kältemischung auf mindestens 0° abgekühlten Brei werden sehr langsam 100 cc einer Natriumnitritlösung, welche im Liter 240 g 96proc. Natriumnitrit enthält, eingetragen. Die Temperatur wird immer unter 0° gehalten. Das salzsaure Salz löst sich im Verhältniss des zugegebenen Nitrits, und nachdem das erforderliche Quantum eingetragen, tritt klare Lösung ein. Diese Lösung wird unmittelbar darauf in eine klare Lösung von 200 g Zinnchlorür in 200 cc Salzsäure (1,19) eingegossen; um dabei auftretende Schaumbildung zu verhindern, gibt man einige cc Aether zu der Zinnchlorürlösung. Nach dem Mischen klärt sich die Lösung, aus welcher durch Zusatz von concentrirter Salzsäure nunmehr das salzsaure Salz des p-Acetylamidophenylhydrazins

ausgeschieden wird. — Das salzsaure p-Acetylamidophenylhydrazin bildet weisse Krystalle und besitzt alle Eigenschaften eines primären aromatischen Hydrazins. Das Salz wird colirt, durch Absaugen zum grössten Theil von der Salzsäure befreit, durch überschüssige Sodalösung zersetzt (etwaige Verunreinigungen werden dadurch abgeschieden), die Lösung erwärmt und heiss filtrirt. Das goldgelbe Filtrat enthält das freie Hydrazin, welches durch Ausschütteln mit einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Aether und Verdunsten dieses Gemisches als ein brauner dicker Syrup gewonnen wird. Durch Einstellen in eine Kältemischung erstarrt nach mehrstündigem Stehen die ganze Masse zu einem hellgelben Kuchen. Dieses neue Hydrazin soll zur Darstellung pharmaceutischer Präparate und von Farbstoffen Verwendung finden.

p-Acetylamidophenylhydrazin wird nach Riedel (D. R. P. Nr. 81 765) in alkoholischer Lösung von etwa 10 Proc. mit einer gleich starken Lösung von Salicylaldehyd in Alkohol in äquivalenten Mengen gemischt. Nach kurzem Stehen erwärmt sich die Flüssigkeit von selbst und nach weiterem Stehen beginnt die Ausscheidung von gelben Krystallen des Kondensationsproductes. Nachdem die Ausscheidung vollständig beendet, werden die Krystalle abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Dieselben zeigen im reinen Zustande den Schmelzpunkt 230° (uncorr.). Der Process verläuft nach der Gleichung



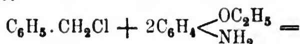
$$CH_3CO.NHC_6H_4NHNH_2 + {}^{HO}_{OHC}{>}H_4C_6 =$$



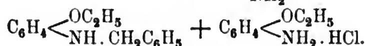
$$CH_3CO.NHC_6H_4NHN:{}^{HO}_{HC}{>}H_4C_6 + H_2O.$$

Das Condensationsproduct soll als pharmaceutisches Mittel Verwendung finden.

Benzylphenetidin entsteht nach Riedel (D. R. P. Nr. 81 743), wenn man 126,5 Th. Benzylchlorid (1 Mol.) und 274 Th. frisch destillirtes p-Phenetidin (2 Mol.) auf dem Wasserbade erwärmt, wobei unter bald erfolgender Erstarrung der Masse die Reaction im Sinne folgender Gleichung verläuft:



$$C_6H_5.CH_2Cl + 2C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{NH_2} =$$



$$C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{NH.CH_2C_6H_5} + C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{NH_2.HCl}.$$

Das dunkelbraun gefärbte Reactionsproduct wird mit Aether extrahirt, wobei unter Hinterlassung des salzsauren Phenetidins eine braune ölige Flüssigkeit erhalten wird, welche bei mehrtägigem Stehen erstarrt. Nachdem der Krystallbrei durch schnelles Digeriren mit stark abgekühltem absolutem Alkohol von anhaftenden braunen Schmieren befreit wird, löst man in heissem absolutem Alkohol, versetzt mit heissem Wasser, bis noch eben alles gelöst bleibt, erhitzt mit wenig Thierkohle und filtrirt heiss, worauf sich das Benzylphenetidin beim Erkalten der Lösung in weissen glänzenden Krystallschuppen ausscheidet. — Das Benzylphenetidin krystallisirt in Blättchen, welche denen des Acetanilids ähneln; es

schmilzt bei 45 bis 46°, ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform und zerfliesst mit Aether. Es löst sich in heisser Schwefelsäure und wird durch Wasser unverändert wieder gefällt. Durch Salpetersäure wird es unter Bräunung zersetzt, Natronlauge wirkt nicht ein, selbst nicht in der Wärme. — Thierversuche haben die Unschädlichkeit des Benzylphenetidins ergeben und bereits ziemlich ausgedehnte Versuche an Menschen lieferten das Ergebniss, dass das Benzylphenetidin ganz auffallend temperaturerniedrigend wirkt, ohne dass üble Nebenerscheinungen beobachtet wären, und dass es bei Kopfschmerzen gut zu wirken scheint. Der Körper ist daher für therapeutische Anwendung in Aussicht genommen.

Acetylverbindungen der Gallussäureanhydride der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 78879). Bekanntlich ist die Anwendung des Tannins als inneres Arzneimittel mit Nachtheilen verbunden, weil es löslich ist und den Magen durch seine gerbenden Wirkungen stark angreift. Es war deshalb von Interesse, solche in Wasser unlösliche Tanninverbindungen herzustellen, die den Magen unzersetzt passiren und erst durch den alkalischen Darmsaft gelöst und unter Rückbildung von Tannin zersetzt werden. Diese Verbindungen mussten die Wirksamkeit des Tannins zeigen, ohne dessen Nachtheile zu besitzen. Es entsprechen nun die einfach oder zweifach durch den Essigsäurerest substituirten Gallussäureanhydride diesen Anforderungen vollkommen. Sie sind im Wasser unlöslich, werden von verdünnten Säuren bei niederen Temperaturen nicht verändert, lösen sich in verdünnten kalten, alkalischen Flüssigkeiten zunächst unverändert auf und werden bei längerer Einwirkung der Alkalien unter Rückbildung der Gallussäureanhydride bez. Gallussäure zerlegt. Infolge dieser Eigenschaften sind sie ohne Einwirkung auf den Magen und gelangen erst im Darm zur Wirkung. Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten der Körper bei chronischem Darmkatarrh. Zur Darstellung dieser Säurederivate verfährt man in der Weise, dass man die Anhydride der Gallussäure bei Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels mit einem nicht zu grossen Ueberschuss an Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid oder mit Essigsäure unter Zusatz der gebräuchlichen Condensationsmittel (wie Phosphorchloride, geschmolzenes Natriumacetat, saure schwefelsaure Alkalien u. dgl.) behandelt. Von den Gallussäureanhydriden kommen Tannin, sowie α- oder β-Digallussäure zur Anwendung.

Halogenessigsäureanilide erhalten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 84654) durch Erhitzen der Salze primärer aromatischer Amine oder deren Substitutionsproducte mit Halogenessigsäureamiden. 129 Th. salzsaures Anilin werden mit 93 Th. Chloracetamid zusammengemischt und dann im Oelbad langsam auf 120 bis 130° erwärmt. Das Gemisch fängt anfangs an zu schmelzen, später wird die Masse durch den sich ausscheidenden Salmiak wieder breiig. Nachdem nun etwa 1 Stunde erhitzt wurde, wird die Reactions-

masse mit Wasser behandelt, worin sie beim Kochen ziemlich löslich ist, und die Lösung von geringen Unreinigkeiten abfiltrirt. Im Filtrate fällt dann das ω-Chloracetanilid beim Erkalten in weissen Krystallen aus. Diese sind in heissem Wasser ziemlich, in kaltem schwer löslich, in Alkohol leicht löslich; sie schmelzen bei 135⁰ und greifen die Schleimhäute sehr an. — 1 Mol. salzsaures p-Phenetidin wird mit 1 Mol. Chloracetamid im Oelbad auf 160 bis 170⁰ erhitzt. Es tritt zuerst Schmelzen ein, bald beginnt jedoch die Abscheidung des Salmiaks und nach etwa $^1/_2$ Stunde ist die Reaction vollendet. Es wird nun die Schmelze mit Wasser gewaschen, um den Salmiak fortzuschaffen, und darauf das schwer lösliche Anilid aus verdünntem Alkohol oder aus heissem Wasser umgelöst, wobei sofort ein reines ω-Chloracetphenetidid erhalten wird. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 138⁰. — Zur Herstellung von ω-Chlorsalophen (ω-Chloracetamidosalol, Salicylsäure-ω-chloracetylamidophenylester) werden 265 Th. salzsaures Amidosalol (Salicylsäure-p-amidophenylester, Pat. Nr. 62 533) mit 100 Th. Chloracetamid im Oelbad auf 150 bis 160⁰ gebracht und 2 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Dann wird der Salmiak mit Wasser ausgezogen und der Rückstand aus verdünntem Sprit umkrystallisirt. Das Product bildet helle Krystalle, die in Sprit leicht löslich, in Wasser dagegen fast unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 158⁰. An Stelle des Chloracetamids kann man in obigen Beispielen auch die entsprechende Brom- oder Jodverbindung nehmen und an Stelle der oben angeführten salzsauren Salze andere Salze, sowie die Salze isomerer oder homologer Amine und deren Substitutionsproducte. Die theils bereits bekannten, theils neuen ω-Halogenessigsäureanilide sollen zur Darstellung von pharmaceutischen Präparaten Verwendung finden.

Zur Darstellung von in Wasser löslichen ω-Sulfosäuren des Acetanilids und seiner Substitutionsproducte bez. der Salze dieser Sulfosäure lassen dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 79 174) auf die ω-Halogensubstitutionsproducte des Acetanilids und seiner Analogen schwefligsaure Salze einwirken. Man erhitzt 1 Mol. ω-Chloracetanilid mit 1 Mol. Natriumsulfit in wässeriger Lösung zum Kochen. Das sehr schwer lösliche ω-Chloracetanilid löst sich dabei ziemlich rasch auf, und wenn dies vollständig eingetreten ist, wird kochend heiss filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten das Natriumsalz der ω-Acetanilidsulfosäure in prächtigen perlmutterglänzenden Blättchen aus. Die Reactionsgleichung ist:



$$C_6H_5NH\ .\ COCH_2Cl + NaSO_3Na = NaCl + C_6H_5NH\ .\ COCH_2SO_3Na.$$

Das Salz schmilzt bei 284⁰. Nimmt man an Stelle von ω-Chloracetanilid ein Substitutionsproduct desselben, z. B. das Phenitidinderivat, so erhält man Salze der ω-Acetphenetidinsulfosäure. Das auf diese Weise hergestellte Natriumsalz hat vorzügliche antipyretische Eigenschaften, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in Blättchen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 290⁰. An Stelle der ω-Chlorderivate können auch die entsprechenden Brom- oder Jodderivate Verwendung finden.

Zur Darstellung von Salicylsäurelactylamidophenylester wollen dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 82 653) in den Salicylsäureamidophenylester (Amidosalol) anstatt nach dem Verfahren des Hauptpat. 62 533 den Acetylrest, hier den Lactylrest einführen. 1 k Salicylsäure-p-amidophenylester (Pat. 62 533) wird mit 1 k Milchsäureanhydrid auf etwa 150° $^1/_2$ Stunde lang erhitzt. Dann wird mit Wasser versetzt und der ungelöst bleibende Theil aus verdünntem Sprit umkrystallisirt. — 1 k Amidosalolchlorhydrat wird mit $^3/_4$ k Lactamid auf 160 bis 170° erhitzt. Aus der geschmolzenen Masse scheidet sich bald Salmiak aus. Nach $^1/_2$stündigem Erhitzen wird die Reactionsmasse mit Wasser behandelt und der Rückstand aus verdünntem Sprit umkrystallisirt. — Der nach diesem Verfahren erhaltene Salicylsäurelactylamidophenylester bildet, aus Sprit umkrystallisirt, weisse Blättchen, die bei 268° schmelzen und in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich sind. Beim Kochen mit Alkali wird Milchsäure abgespalten und Amidosalol regenerirt.

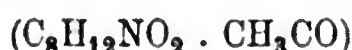
Zur Darstellung von Guajacol werden nach E. Merck (D. R. P. Nr. 78 910) etwa 30 k Veratrol mit etwa 30 k Alkohol und 30 k Kali 3 Stunden lang im Druckkessel unter einem Druck von ungefähr 10 bis 12 Atm. gehalten, wozu im Allgemeinen eine Temperatur von 180 bis 200° angezeigt ist. Hierbei geht das Veratrol fast vollständig in Guajacol über. Nach beendigter Reaction entfernt man etwaige Spuren noch unzersetzten Veratrols, indem man vortheilhaft im Dampfstrom erhitzt; etwaiges Veratrol geht dann über. Nunmehr trennt man das Guajacol aus der Reactionsmasse, indem man dieselbe ansäuert und das Guajacol mit Wasserdampf übertreibt. Durch Ausschütteln mit Aether und Destilliren kann man das Guajacol schliesslich rein erhalten. Die Ausbeute ist bei dieser Ausführungsweise fast quantitativ, man erhält 26 k krystallisirendes Guajacol.

Guajacoläthylenäther, $CH_3OC_6H_4O — C_2H_4 — OC_6H_4OCH_3$ hat nach E. Merck (D. R. P. Nr. 83 148) bei annähernd gleicher Wirkung vor dem Guajacol den Vorzug der Geruchlosigkeit und der leichten Krystallisirbarkeit bez. des festen Aggregatzustandes bei gewöhnlicher Temperatur voraus, zeichnet sich aber ferner gegenüber anderen Guajacolabkömmlingen, welche als specifische Arzneimittel in gewissen Fällen bereits häufig in Anwendung gezogen werden, durch intensivere Wirkung aus. Die Verbindung soll als Medicament in Anwendung gezogen werden. Zur Darstellung des Aethylenguajacoläthers lässt man auf Guajacolnatrium etwas mehr als die berechnete Menge Aethylenbromid oder Aethylenchlorid, zweckmässig unter Anwendung von Alkohol als Verdünnungsmittel, in geschlossenem Gefässe bei angemessener höherer Temperatur einwirken. Auf Zusatz von Wasser zur Reactionsmasse scheidet sich der gebildete Aether ab; derselbe wird abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. 14 k Guajacolnatrium werden mit 10 k Aethylenbromid und 5 k Alkohol im Autoclaven mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit Wasser behandelt, der abgepresste Aether

dann aus Alkohol umkrystallisirt. Der Guajacoläthylenäther bildet weisse Nadeln, welche in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich sind und bei 138 bis 139° schmelzen.

Höhere Homologe des Brenzcatechins. Nach E. Merck (D. R. P. Nr. 78 882) geschieht die Darstellung von o-Oxy-äthyl-, -propyl-, -isobutyl- und -amylphenol durch Erhitzen von Brenzcatechin mit Aethylalkohol, Propylalkohol und Amylalkohol, Isobutylalkohol und Amylalkohol bei Gegenwart von Chlorzink in offenem oder geschlossenem Gefäss.

Herstellung von Skopoleïnen (Acidylskopolin) geschieht nach Merck (D. R. P. Nr. 79 864) durch Acidylirung von Skopolin ($C_8H_{13}NO_2$). 1 k Skopolin wird mit 0,750 k Acetylchlorid bez. 1 k Essigsäureanhydrid übergossen und die freiwillig eintretende Reaction durch Erwärmen auf 100 bis 130° zu Ende geführt. Das entstandene salzsaure bez. essigsaure Acetylskopoleïn wird durch eine Base (Ammoniak) zerlegt und das freie Acetylskopoleïn mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie Aether oder Chloroform, ausgeschüttelt. Die Reindarstellung geschieht zweckmässig durch fractionirte Destillation im Vacuum. Das Acetylskopoleïn



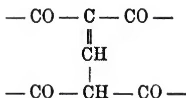
$$(C_8H_{12}NO_2 \,.\, CH_3CO)$$

bildet weisse Krystalle, welche bei 53° schmelzen und über 250° destilliren. Es löst sich in Aether, Chloroform, Weingeist.

Zur Herstellung von Laktyltropeïn werden nach E. Merck (D. R. P. Nr. 79 870) 100 Th. Milchsäure und etwa 100 Th. Tropin in Wasser gelöst, etwa 100 Th. Salzsäure (1,12 spec. Gew.) zugegeben und auf dem Wasserbade mehrere Tage einer Temperatur von 70 bis 100° unterworfen. Dem alkalisch gemachten Reactionsgemisch wird die Base mittels Chloroform entzogen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt das rohe Laktyltropeïn zurück. Dasselbe übt eine hervorragend erregende Wirkung auf die Herzthätigkeit aus und zwar bereits bei Anwendung so geringer Dosen, dass die sonst störenden Giftwirkungen gar nicht zu Tage treten. Das Laktyltropeïn besitzt die Formel $C_8H_{14}NO \,.\, CO \,.\, CHOH \,.\, CH_3$.

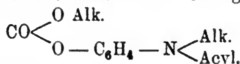
Pyrazolderivate erhalten die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 79 086) durch Behandeln der durch Pat. 77 354 geschützten Aethoxymethylen- und Oxymethylenderivate nach Maassgabe des im D. R. P. Nr. 26 429 gekennzeichneten Verfahrens mit Phenylhydrazin. Es werden z. B. Aethoxymethylenacetessigester und Phenylhydrazin in molecularen Verhältnissen gemischt. Das unter Wasseraustritt entstehende Condensationsproduct wird dann längere Zeit auf 100° erhitzt. Dabei spaltet es Alkohol ab und geht in den 1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäureester über. Dieser wird durch Waschen der Reactionsmasse mit Aether rein erhalten.

Zur Darstellung von Methenyl-Verbindungen von der allgemeinen Formel:



aus 1.3-Ketonsäureäther, 1.3-Diketonen und ähnlichen, die Gruppirung — CO — CH_2 — CO — enthaltenden Verbindungen wollen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 79087) entweder die aus den genannten Verbindungen gewonnenen Aethoxymethylenderivate mit den Alkalisalzen der 1.3-Diketone, der 1.3-Ketonsäureäther u. s. w. zusammenbringen, oder 1.3-Ketonsäureäther, 1.3-Diketone u. s. w. im Verhältniss von 2 Mol. mit 1 Mol. Orthoameisensäureäther bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid erhitzen.

Zur Darstellung von p-Acetäthylamidophenyläthylcarbonat wollen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 79098) p-Amidophenol zuerst äthyliren, dann acetyliren. — Die so entstehenden, am Stickstoff alkylirten und acylirten Derivate des p-Amidophenols werden durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf die Salze der ersteren in bisher unbekannte Kohlensäureäther von der allgemeinen Constitution:



verwandelt. Diese Kohlensäureäther finden Verwendung als Medicamente. — Zur Darstellung von Acetäthyl-p-amidophenyläthylcarbonat wird p-Amidophenol mit der zur Lösung ungenügenden Menge Alkohol und der berechneten Menge Aethylbromid 12 Stunden lang im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Dabei wird, um den Einfluss des Luftsauerstoffs auszuschliessen, reine Kohlensäure durch den Apparat geleitet. Beim Abdampfen des Alkohols hinterbleibt ein meistens braun gefärbter Rückstand, der wesentlich aus bromwasserstoffsaurem Aethyl-p-amidophenol besteht. Dieser Rückstand wird in Wasser gelöst und aus der filtrirten Lösung des Aethyl-p-amidophenol mittels Ammoniaks gefällt. Das Aethyl-p-Amidophenol wird ohne weitere Reinigung in etwas Eiswasser suspendirt und mit Essigsäureanhydrid im Ueberschuss kräftig durchgeschüttelt. Dabei scheidet sich das Acetäthyl-p-amidophenol krystallinisch ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird es gereinigt. — 1 Mol. des Acetäthyl-p-amidophenols wird in der berechneten Menge Natronlauge gelöst; zu der Lösung fügt man Chlorkohlensäureäther in geringem Ueberschuss und schüttelt, bis die Reaction beendet ist. Das abgeschiedene Acetäthyl-p-amidophenyläthylcarbonat wird aus verdünntem Alkohol krystallisirt.

Zur Darstellung der γ-Phenolchinoline wollen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 79173) die Anilide der Methoxy- oder Aethoxybenzoylacetone durch Schwefelsäure zu γ-Methoxy- (bez. Aethoxy-) phenylchinaldinsulfosäuren condensiren, diese in Form ihrer Benzylidenverbindungen zu den Sulfosäuren der γ-Methoxy- (bezw. Aethoxy-)

phenylchinolincarbonsäure oxydiren, letztere durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure in die γ-Phenolchinolincarbonsäure und diese endlich durch Erhitzen in γ-Phenolchinolin überführen.

Zur Darstellung von p-Amido-γ-phenylchinolin bez. p-Amido-γ-phenylchinaldin wollen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 79 385) γ-Phenylchinolin bez. γ-Phenylchinaldin in Tetrahydrobasen überführen, die Nitrosamine dieser in p-Nitrosobasen umlagern und die letzteren schliesslich durch Kochen mit Säuren in p-Amido-γ-phenylchinolin bez. p-Amido-γ-phenylchinaldin umwandeln. p-Amido-γ-phenylchinolin und p-Amido-γ-phenylchinaldin sollen selbst und in weiteren Umwandlungsproducten als Heilmittel Verwendung finden.

Zur Darstellung von p-Oxy-γ-phenylchinaldin erhitzen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 79 871) Methoxy- bez. Aethoxy-γ-phenylchinaldin mit Halogenwasserstoffsäuren. Man kocht p-Methoxy-γ-phenylchinaldin mit der fünffachen Menge concentrirter Bromwasserstoffsäure, bis eine Probe sich fast ganz klar in Natronlauge löst. Sodann kann die Bromwasserstoffsäure abdestillirt werden; der Rückstand wird in Natronlauge gelöst und die Phenolbase durch Kohlensäure aus der Lösung gefällt. p-Oxy-γ-phenylchinaldin ist in Säuren und Alkalien löslich; mit ersteren bildet es gut krystallisirende Salze; es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Schmp. 248°. — Die Verbindung wird zu pharmaceutischen Zwecken verwendet.

Zur Darstellung von Isochinolin lassen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 80 044) eine in der Kälte hergestellte Lösung von Benzylidenamidoacetal in concentrirter Schwefelsäure einfliessen in concentrirte Schwefelsäure, deren Temperatur constant auf 150 bis 170° gehalten wird. Das Verfahren zur Darstellung von α-Methyl-i-chinolin besteht darin, dass man Acetophenon und Amidoacetal in kalt gehaltener concentrirter Schwefelsäure löst und die Lösung rasch bis zum heftigen Schäumen erhitzt. Man löst 1 k Benzylidenamidoacetal unter sorgfältiger Kühlung mit Eis in der doppelten Menge concentrirter Schwefelsäure und lässt die erhaltene Lösung in 3 k concentrirter Schwefelsäure, deren Temperatur auf 150 bis 170° gehalten wird, langsam einfliessen. Aus der schwefelsauren Lösung wird das Isochinolin in bekannter Weise abgeschieden. — 1 k Acetophenon und 1,1 k Amidoacetal werden mit der vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure unter sorgfältiger Kühlung gemischt; sodann erhitzt man die Lösung rasch bis zum heftigen Schäumen und lässt erkalten. Aus der Lösung wird α-Methylisochinolin wie üblich abgeschieden.

Die Darstellung der γ-Phenolchinaldine kann nach denselben Farbwerken (D. R. P. Nr. 80 501) in derselben Weise erfolgen, in welcher man nach Pat. 79 173 aus den Sulfosäuren der γ-Alkyloxyphenylchinolincarbonsäuren zu den γ-Oxyphenylchinolincarbonsäuren gelangt. Man erhitzt die Sulfosäuren der γ-Alkyloxyphenylchinaldine mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, wodurch sowohl die Sulfogruppen als auch die an Sauerstoff gebundenen Alkyle unter Bildung der γ-Phenol-

chinaldine abgespalten werden. Dieselben finden als Medicamente Verwendung. — Zur Darstellung von γ-p-Phenolchinaldin kocht man das Baryumsalz der γ-p-Methoxyphenilchinaldinsulfosäure 10 Stunden mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, filtrirt das gebildete Baryumsulfat ab, nachdem mit Wasser verdünnt ist, und lässt das bromwasserstoffsaure Salz des γ-p-Phenolchinaldins auskrystallisiren; es bildet hellgelbe Krystallblättchen. Aus dem Salz wird die neue Verbindung abgeschieden, indem man jenes in Natronlauge löst und Kohlensäure in die Lösung einleitet. γ-p-Phenolchinaldin krystallisirt aus Alkohol und schmilzt bei 251 bis 252°. Das Natriumsalz des Phenols ist in Natronlauge schwer löslich.

p-Methyl-m-jod-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure erhalten dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 84 063) statt aus o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure durch Jodiren von p-Methyl-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure.

Pyridinabkömmlinge erhalten dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 79 863), indem sie auf die im Pat. 79 087 beschriebenen Methenylverbindungen Ammoniak einwirken lassen.

Verfahren zur Darstellung von O-aethylirten 1.3-Ketonsäureäthern



$$R \;.\; C\,(OC_2H_5) : CH \;.\; COOC_2H_5$$

besteht nach denselben Farbwerken (D. R. P. Nr. 80 739) darin, dass man auf 1 . 3-Ketonsäureäther Orthoameisenäther bei Gegenwart von Acetylchlorid oder von Alkohol, welcher etwas Salzsäure oder Schwefelsäure oder Chlorzink oder Eisenchlorid enthält, einwirken lässt.

Antipyrin erhalten dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 84 142) dadurch, dass der durch Einwirkung von Chloressigäther auf Pyrazolon zu erhaltende 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-oxyessigäther oder die freie Säure Pat. 72 824 u. 26 429 durch Erhitzen mit der berechneten Menge Jodmethyl und Methylalkohol und Behandeln des so erhaltenen Products mit Alkali in Antipyrin übergeführt wird. Man erhitzt z. B. 25 Th. 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-oxyessigsäureäthyläther, Schmp. 47°, mit 14 Th. Jodmethyl und 20 Th. Methylalkohol ungefähr 12 Stunden lang auf 100 bis 110°. Man verdampft dann den Methylalkohol, entfärbt mit schwefliger Säure und erwärmt mit Natronlauge. Das ausgeschiedene Oel wird in Benzol aufgenommen; beim Verdunsten krystallisirt daraus das Antipyrin in Tafeln vom Schmp. 112 bis 113°.

Antipyrinsynthese bespricht F. Stolz (Ber. deutsch. 1895, 623).

Ferropyrin von Knoll & Cp. (Ph. Centrh. 1895, 59) entspricht der Formel $(C_{11}H_{12}N_2O)_3Fe_2Cl_6$.

Hexahydrirte m-Oxycarbonsäuren der Benzolreihe erhält A. Einhorn (D. R. P. Nr. 81 443) durch Behandeln von m-Oxycarbonsäuren mit Natrium. 5 k m-Oxybenzoësäure werden bei Siedetemperatur in einer Lösung von 245 k Aethylalkohol mit 25 k Natrium reducirt. Hierbei findet zunächst durch Ausscheidung eines Salzes eine

Trübung statt; allmählich wird die Flüssigkeit, indem sich das Salz auflöst, jedoch wieder klar. Nach beendeter Einwirkung verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser und fügt so viel Schwefelsäure hinzu, dass die Masse eben noch alkalisch reagirt. Hierauf wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand nach dem Erkalten mit Schwefelsäure angesäuert und sofort wieder mit Soda alkalisch gemacht. Man fügt in der Kälte nun Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Röthung hinzu, um unveränderte m-Oxybenzoësäure eventuell zu zerstören, säuert unter Zugabe von wenig Bisulfitlösung mit Schwefelsäure an und sättigt die Flüssigkeit mit Natriumsulfat. Beim Ausäthern erhält man nun die Hauptmenge der gebildeten Hexahydro-m-oxybenzoësäure in Form eines Oeles, während sich der Rest nach dem Einengen der sauren Flüssigkeit durch abermalige Extraction gewinnen lässt. Das ölige Reactionsproduct, dessen Menge 4,5 bis 5 k beträgt, wird durch Anwendung eines Gemisches von Essigäther und Benzol fest. Die aus Essigäther umkrystallisirte Hexahydro-m-oxybenzoësäure, die gegen Kaliumpermanganat beständig ist, schmilzt bei 132°. Diese Verbindungen dienen als Arzneimittel.

Hexahydrobenzoësäure erhält derselbe (D. R. P. Nr. 82 441) ebenfalls mittels Natrium. 10 k Anthranilsäure werden in einer Lösung von 400 k siedenden Amylalkohols mit 32 k Natrium reducirt. Nach beendeter Reaction schüttelt man die Masse mit Wasser aus, entfernt den Amylalkohol und säuert die wässerige Flüssigkeit mit Salzsäure an. Aether entzieht derselben ein Gemenge von Hexahydrobenzoësäure und Pimelinsäure, welche man durch Abtreiben der Hexahydrobenzoësäure mit Wasserdampf trennt. In der salzsauren Flüssigkeit ist die Hexahydroanthranilsäure enthalten. Zur Isolirung derselben dunstet man die Flüssigkeit scharf zur Trockne und kann nun entweder dem Salzrückstand mit absolutem Alkohol direct das salzsaure Salz der Hexahydroanthranilsäure entziehen, welches, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, in weissen Krystallnadeln vom Schmp. 203 bis 204° erhalten wird, oder man isolirt die Hexahydroanthranilsäure in Form ihres Aethylesters. In diesem Falle übergiesst man den trockenen Salzrückstand mit absolutem Alkohol und leitet so lange trockenes Salzsäuregas ein, bis sich die Flüssigkeit, die sich anfangs stark erwärmt, wieder vollständig abgekühlt hat. Man kocht hierauf etwa eine Stunde unter Rückfluss und destillirt den Alkohol ab. Es resultirt ein öliger Rückstand, den man in Wasser auflöst. Zur Entfernung von etwas Pimelinsäure- und Hexahydrobenzoësäureäther, sowie von Valeriansäureäther, dessen Säure sich bei der Reaction aus dem Amylalkohol leicht bildet, schüttelt man die saure Flüssigkeit zunächst mit Aether aus, hierauf macht man mit Natronlauge und Potasche alkalisch, wobei sich der Hexahydroanthranilsäureäthylester als Oel abscheidet, welches von Aether leicht aufgenommen wird.

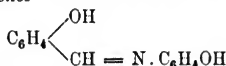
Darstellung von Oxy-isobutyryl-Phenolen oder Naphtolen geschieht nach G. Link (D. R. P. Nr. 80 986) durch mehrstündiges Kochen der Acetonlösungen der Phenole oder Naphtole mit Aetzalkalien und Chloroform, an dessen Stelle auch Acetonchloroform,

Acetonbromoform, Bromoform, Chloral, Bromal und deren Hydrate, Tetrachlor- und Tetrabromkohlenstoff treten können. Die Verbindungen sollen in der Medicin verwendet werden.

Protocatechualdehyd-m-äthyläther hat nach Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) (D. R. P. Nr. 81 071) einen dem Vanillin ähnlichen, sehr intensiven Geruch. Die nächst höheren Homologen des Vanillins riechen dagegen nur sehr schwach. Der Protocatechualdehyd-m-äthyläther kann unter Benutzung des im Pat. 63 007 beschriebenen Verfahrens durch Ersatz des Halogenmethyls bez. methylschwefelsauren Salzes durch Halogenäthyl bez. äthylschwefelsaures Salz dargestellt werden. Man erhält zwar auf diese Weise kein reines, in m-Stellung äthylirtes Product, sondern nebenbei in p-Stellung äthylirten Aether, der vollkommen geruchlos ist. Durch Ueberführen der Aethylverbindung in das Natronsalz und öfteres Umkrystallisiren des aus dem Natronsalz in Freiheit gesetzten Aethers aus Wasser erhält man den Protocatechualdehyd-m-äthyläther in reinem Zustande. — 40 g Protocatechualdehyd werden in 80 g absolutem Alkohol gelöst und hierzu 195 cc alkoholischer Kalilauge von 10 Proc. KOH und 40 g äthylschwefelsaures Natron, gelöst in 50 g Wasser, zugegeben. Die Lösung wird sodann im Autoclaven auf 130° erhitzt. Nach dem Abdunsten des Spiritus wird mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natronlauge geschüttelt, um den in ziemlicher Menge gebildeten Diäthylprotocatechualdehydäther abzutrennen, die alkalische Lösung alsdann mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Rückstand wird hierauf zur Abtrennung des Protocatechualdehyds mit Chloroform behandelt, die Chloroformlösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle krystallisirt. Nach langem Stehen krystallisirt unreiner Protocatechualdehyd-m-äthyläther aus, welcher, mehrfach aus Wasser umkrystallisirt, zwischen 62 bis 68° schmilzt. Durch häufiges Umkrystallisiren des Natronsalzes kann er bei 71° schmelzend erhalten werden. Das reine Aethylproduct, wie es aus der p-Benzyl- bez. der p-Benzolsulfoverbindung des Protocatechualdehyds erhalten wird, schmilzt bei 77,5°.

Piperazin erhält dieselbe Fabrik (D. R. P. Nr. 83 524) nach Pat. 60 547 zur Darstellung von Piperazin aus Dinitrosodiphenylpiperazin oder dessen Homologen der Ersatz der Alkalien durch Säuren.

Zur Darstellung der Oxybenzylidenverbindungen der p-Amidophenolalkyläther dialkylirt die Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 79 857) o-Oxybenzyliden-p-amidophenol nach den üblichen Alkylirungsmethoden. Obschon das o-Oxybenzyliden-p-amidophenol



zwei alkylirbare Hydroxylgruppen enthält, wird unter geeigneten Bedingungen, z. B. bei der Einwirkung von 1 Mol. eines Halogenalkyls auf

das Monoalkalisalz, doch nur die dem p-Amidophenolrest angehörende Hydroxylgruppe alkylirt. Die hierbei entstehenden Verbindungen sind somit isomer mit denjenigen, welche bei der Einwirkung des p-Amidophenols auf die Aether des Salicylaldehydes erhalten werden (Ber. deutsch. 25, 2754) und zeichnen sich vor diesen in physiologischer Hinsicht durch ihre antipyretische und antineuralgische Wirkung aus.

Phenoxacet-p-amidophenolabkömmlinge erhält L. Lederer (D. R. P. Nr. 82 105) durch Condensation von Phenoxacetsäure mit Amidophenol oder seinen Aethern. Gewisse Säurederivate des Anilins und substituirter Aniline (z. B. Methylanilin, Oxyanilin, Alkyloxyanilin u. s. w.), wie Antifebrin, Exalgin, Phenacetin u. s. w., besitzen fieberwidrige Eigenschaften und haben deshalb vielfache Verwendung in der medicinischen Praxis gefunden. Erfinder hat festgestellt, dass auch den Aniliden der Phenoxacetsäuren, welch letztere durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Phenole erhalten werden und sich durch ihre antiseptische Wirkung auszeichnen, hervorragend therapeutische Wirksamkeit zukommt. Die Anilide der Phenoxacetsäuren, von denen bisher nur sehr wenige — ausser dem schon länger bekannten Phenoxacetanilid sind nur noch das o-, m- und p-Kresoxacetanilid (Ber. deutsch. 26, 197) beschrieben worden — dargestellt sind, werden, wie alle derartigen Verbindungen, durch Säuren und Alkalien in ihre Componenten zerlegt. Die gleiche Spaltung erleiden diese Substanzen auch bei der Einführung in den thierischen Organismus. Während bei dem Eingangs erwähnten acetylirten Anilin (Antifebrin) bez. den Anilinderivaten (Exalgin, Phenacetin) die physiologische Wirkung sich nur nach einer Richtung erstreckt und der abgespaltenen Base zugeschrieben werden muss, macht sich dieselbe bei den Phenoxacetaniliden in doppelter Beziehung bemerkbar, da ausser der Base auch die Phenoxacetsäuren therapeutisch wirksam sind.

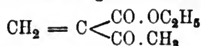
Im Zusatzpat. Nr. 83 538 wird das Verfahren ausgedehnt auf

	durch Condensation von
Thymoxacet-p-phenetidid, ...	Thymoxacetsäure,
Carvacroxacet-p-phenetidid, . . .	Carvacroxacetsäure,
Kreosoxacet-p-phenetidid, ...	Kreosoxacetsäure,
Eugenoxacet-p-phenetidid, ...	Eugenoxacetsäure,
α-Naphtoxacet-p-phenetidid, . . .	α-Naphtoxacetsäure,
β-Naphtoxacet-p-phenetidid, . . .	β-Naphtoxacetsäure,
p-Nitrophenoxacet-p-phenetidid, . .	p-Nitrophenoxacetsäure, deren Aether oder deren Amide mit p-Phenetidin.

Condensation von p-Phenetidin und p-Anisidin mit Salicylaldehyd nach J. Roos (D. R. P. Nr. 79 814). Das Verfahren beruht darauf, dass man gleiche Mol. p-Anisidin oder p-Phenetidin und Salicylaldehyd entweder direct oder in einem Lösungsmittel, z. B. Methyl- oder Aethylalkohol, auf einander einwirken lässt, wodurch Körper von ähnlichen therapeutischen Eigenschaften entstehen, wie nach Pat. 68 176 und 74 691 durch Condensation von substituirten Phenylhydrazinen

mit hydroxylirten oder nitrirten aromatischen Aldehyden erhalten werden.

Die Darstellung von Methylenacetessigester gelingt nach Anilinölfabrik A. Wülfing (D. R. P. Nr. 80 216) leicht, wenn man eine verdünnte alkoholische Lösung von Acetessigester mit 1 Mol. 40proc. Formaldehydlösung bei Gegenwart von essigsaurem Natron versetzt. Nach einigem Stehen scheidet sich ein zähes, nicht unzersetzt destillirendes Oel aus, welches der gesuchte Methylenacetessigester

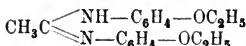


ist. Die alkoholische Lösung färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Das in kaltem Wasser suspendirte Oel gibt mit ammoniakalischer Silberlösung auch nach einigem Stehen keine Spiegelbildung, wohl aber, wenn man einen Tropfen Alkali zugibt oder erwärmt. Die Eisessiglösung wird durch Brom augenblicklich entfärbt. — 13 Th. Natriumacetat werden in 13 Th. Wasser und 26 Vol. Alkohol gelöst, 13 Th. Acetessigester zugefügt und die klare Lösung bei Zimmertemperatur mit 7,5 Th. 40proc. Formaldehydlösung versetzt. Die Temperatur steigt hierbei um 18°, man lässt einige Zeit stehen und gibt dann 50 Th. Wasser zur vollständigen Fällung des allmählich sich ausscheidenden Oeles zu. Dasselbe, mit Aether aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum vom Aether befreit, hinterbleibt in theoretischer Ausbeute als zähflüssiger farbloser Syrup. — Der Ester soll zur Herstellung pharmaceutischer Präparate Verwendung finden.

Lactylderivate des Methylanilins, Aethylanilins, p-Anisidins und p-Phenetidins nach dem durch das Pat. 70 250 gekennzeichneten Verfahren erhält die Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Cp. (D. R. P. Nr. 81 539) unter Ersatz der dort angegebenen Milchsäure, des Milchsäureanhydrids, Lactids oder der Milchsäureester durch das Amid der Milchsäure.

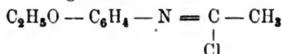
Darstellung von methylirten Diaminen nach W. Eschweiler (D. R. P. Nr. 80 520). Lässt man Formaldehyd auf Diamine einwirken, so erhält man unter Wasseraustritt leicht zersetzliche Methylenverbindungen, welche durch Erhitzen mit überschüssigem Formaldehyd unter Bildung von Kohlensäure in die beständigen Methylverbindungen übergehen. Der gleiche Condensationsvorgang findet auch statt, wenn man Formaldehyd auf Salze der Diamine oder Mischungen derselben mit überschüssigen Säuren einwirken lässt.

Aethenyl-p-diäthoxydiphenylamidin entsteht nach E. Täuber (D. R. P. Nr. 79 868) bei geeigneter Einwirkung von p-Phenetidin auf Phenacetin unter Wasseraustritt. Es kommt demselben die Formel



zu. Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man entweder auf ein Gemenge von p-Phenetidin und Eisessig oder von Phenacetin und p-Phene-

tidin oder auch Phenacetin allein Phosphortri-, Phosphoroxy- oder Phosphorpentachlorid einwirken. Bei all diesen Reactionen findet wahrscheinlich intermediär die Bildung des Chlorid



$$C_2H_5O - C_6H_4 - N = C(Cl) - CH_3$$

statt, das dann mit 1 Mol. Phenetidin in Reaction tritt. Das Amidin kann auch erhalten werden beim Erhitzen von salzsaurem p-Phenetidin mit Acetonnitril auf hohe Temperaturen, beim Ueberleiten von Chlorwasserstoffgas über erhitztes Phenacetin, bei längerem Erhitzen eines Gemenges von Phenacetin und salzsaurem p-Phenetidin, aus Phenacetin und Phosphorpentasulfid, beim Erhitzen von Thiophenacetin für sich und endlich bei der Einwirkung von Phosgen in der Wärme auf Phenetoglycinphenetidid.

Darstellung vom o- oder p-Amidophenol bez. von ihren Aethern abgeleiteter Aethenyldiphenylamidine geschieht nach E. Täuber (D. R. P. Nr. 80568) nach den im Hauptpatent 79868 zur Darstellung von Aethenyl-p-Diäthoxydiphenylamidin beschriebenen Verfahren, indem man an Stelle von p-Phenetidin hier p-Amidophenol bez. o-Anisidin oder p-Anisidin oder o-Phenetidin oder endlich ein Gemenge je zweier dieser Amine anwendet; oder indem man an Stelle von Phenacetin hier die Acetverbindung eines der genannten Amine bez. ein Gemenge zweier Acetverbindungen in Anwendung bringt, jedoch liefern nicht alle Methoden in jedem einzelnen Falle gleich gute Resultate. Folgende Amidine sind dargestellt worden:

1. Aethenyl-p-methoxydiphenylamidin,
2. Aethenyl-p-äthoxydiphenylamidin,
3. Aethenyl-p-äthoxy-p-oxydiphenylamidin,
4. Aethenyl-o-methoxy-o-methoxydiphenylamidin,
5. Aethenyl-o-methoxy-p-methoxydiphenylamidin,
6. Aethenyl-p-methoxy-p-methoxydiphenylamidin,
7. Aethenyl-o-äthoxy-p-methoxydiphenylamidin,
8. Aethenyl-o-methoxy-o-äthoxydiphenylamidin,
9. Aethenyl-o-äthoxy-o-äthoxydiphenylamidin,
10. Aethenyl-o-methoxy-p-äthoxydiphenylamidin,
11. Aethenyl-p-methoxy-p-äthoxydiphenylamidin,
12. Aethenyl-o-äthoxy-p-äthoxydiphenylamidin.

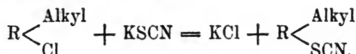
Die genannten Amidine lassen sich als Heilmittel verwerthen.

Verfahren zur Darstellung von Jodsubstitutionsproducten des Diphenylamins von A. Classen (D. R. P. Nr. 81928) besteht darin, dass man Lösungen des Diphenylamins mit Jod oder anderen jodirend wirkenden Mitteln unter Zusatz eines die frei werdende Halogenwasserstoffsäure bindenden Mittels behandelt.

Zur Darstellung des Dijodcarbazols will Classen (D. R. P. Nr. 81929) Lösungen von Carbazol mit Jod oder anderen jodirend wirkenden Substanzen unter Zusatz eines die frei werdende Halogenwasserstoffsäure bindenden Mittels behandeln. Die Verbindungen sollen antiseptisch wirken.

Die Darstellung von Thiobiazolderivaten und deren Salzen geschieht nach M. Busch (D. R. P. Nr. 81431) durch Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Hydrazin oder primären Hydrazinen in alkoholischer Kalilösung.

Rhodanate der entsprechenden quaternären Ammoniumbasen aus den Halogenalkylaten des Chinolins, Pyridins und Isochinolins (nebst ihren Derivaten) erhält A. Edinger (D. R. P. Nr. 80768) durch Umsetzung dieser Körper mittels Salzen der Rhodanwasserstoffsäure nach folgender allgemeiner Gleichung, in der R das entsprechende tertiäre Amin bedeutet:



$$R{<}^{Alkyl}_{Cl} + KSCN = KCl + R{<}^{Alkyl}_{SCN}.$$

12,5 k Chinolinbenzylchlorid und 6 k Rhodankalium werden in concentrirten wässerigen, mit etwas Alkohol versetzten Lösungen unter Eiskühlung zusammengebracht und 24 Stunden stehen gelassen. Der in dieser Zeit gebildete Niederschlag besteht aus dem Chinolinbenzylrhodanat. Durch Waschen mit Wasser wird es von dem anhaftenden Chlor- und Rhodankalium befreit. Der in feinen hellgelben Nadeln krystallisirende Körper zeigt den Schmelzpunkt 98°. — 2,8 k p-Oxychinolinmethyljodid werden in concentrirter wässeriger Lösung mit einer gleichfalls concentrirten wässerigen Lösung von Rhodankalium, und zwar 1,3 k des letzteren, in der Wärme behandelt. Beim Erkalten scheidet sich das p-Oxychinolinmethylrhodanat als hellgelber krystallinischer Niederschlag vom Schmelzpunkt 120° aus. Das p-Oxychinolinmethylrhodanat ist wie der Körper des Beispiels 1 unlöslich in Aether, etwas löslich in Wasser, besser in Alkohol und leicht in Glycerin. — Die Umsetzung des Pyridinbenzylchlorids und Isochinolinbenzylchlorids findet unter den gleichen Bedingungen statt, indem die dem gleichen Moleculargewicht des Halogenalkyls und des Salzes der Rhodanwasserstoffsäure entsprechenden Gewichtsmengen vereinigt werden, und führt zum Pyridinbenzylrhodanat und bez. Isochinolinbenzylrhodanat. — Die Herstellungsweise der Rhodanate aus den Halogenalkylaten des Chinolins, Isochinolins, Pyridins (und ihrer Derivate) durch Umsetzung mit den Salzen der Rhodanwasserstoffsäure hat dazu gedient, zu Körpern zu gelangen, die hervorragend antiseptische Wirkung zeigen, ohne dabei giftig zu sein. Die Verbindung findet somit Anwendung in der Medicin als Bacillenzerstörer (sowohl äusserlich wie innerlich).

Aluminium-Kalium-Salicylat erhält J. Athenstaedt (D. R. P. Nr. 78903) durch Erhitzen von 2 Th. Aluminiumsubacetat, 1 Th. Salicylsäure und 20 Th. einer 15proc. Kaliumacetatlösung. — Nach F. v. Heyden Nachf. (D. R. P. Nr. 81819) wird das entsprechende Ammoniumsalicylat ebenso hergestellt.

Darstellung von geruch- und geschmacklosen, neutralen, die Schleimhäute nicht angreifenden Stoffen aus o-, m- und p-Chlorphenol und m-Kresol durch Ueberführung dieser Stoffe in die Carbonate

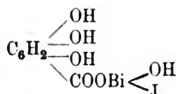
geschieht nach Angabe desselben (D. R. P. Nr. 81 375) dadurch, dass man diese Phenole oder ihre Salze nach den im Pat. 58 129 und seinen Zusatzpatenten 60 716 und 61 848 geschützten Methoden mit Phosgen behandelt.

Tribromphenol-Wismuth erhält F. v. Heyden Nachf. (D. R. P. Nr. 78 889) durch Wechselwirkung von Tribromphenolalkali- oder -erdalkali und Wismuthsalzen.

Zur Darstellung von Wismuthoxyjodidgallat behandelt man nach Hoffmann, Traub & Cp. (D. R. P. Nr. 80 399) Wismuthsubgallat (Dermatol) mit Jodwasserstoff in der Wärme, bis die gelbe Farbe vollständig in graugrün übergegangen ist. Sicherer und einfacher erhält man das gleiche Wismuthoxyjodidgallat, indem man frisch gefälltes Wismuthoxyjodid mit Gallussäure im Wasserbade digerirt. Das Wismuthoxyjodidgallat ist eine amorphe, in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche, dagegen in Kali- und Natronlauge lösliche Masse, welche sich unter dem Einflusse feuchter Luft langsam zersetzt. Wegen seiner grossen antiseptischen und trocknenden Eigenschaften wird es mit Erfolg in der Wundbehandlung verwendet.

Nach dem Zusatzpat. 82 593 lässt man in eine Lösung von 10 k Jodkalium und 11 k Gallussäure in 3 hl Wasser unter lebhaftem Umrühren eine Lösung von 30 k Wismuthnitrat in einer Lösung von 11,4 k Essigsäure und 15 k essigsaurem Natron in 1 hl Wasser einfliessen. Sobald der Niederschlag die bekannte graugrüne Färbung angenommen hat, was durch leichtes Erwärmen beschleunigt wird, sammelt man denselben in geeigneter Weise auf einem Filter und wäscht mit möglichst wenig Wasser aus.

Helcosal von Negrescu (Ph. Zg. 1895, 257) ist Wismuthpyrogallat; — Airol von F. Lüdy (Ph. Centrh. 1895, 45) entspricht der Formel



d. h. es ist basisch gallussaures Wismuthoxyd, in welchem eine Hydroxylgruppe durch Jod ersetzt ist.

Zur Herstellung eines Doppelsalzes aus milchsaurem und salicylsaurem Natrium wird nach K. F. Töllner (D. R. P. Nr. 84 378) 1 k Salicylsäure in so viel heissem Wasser gelöst, dass eine möglichst concentrirte Lösung entsteht. Hierzu setzt man Milchsäure in einer Menge, welche je nach dem gewünschten Gehalt des anzufertigenden Präparates an milchsaurem Natron grösser oder kleiner sein kann. Dieses Gemisch neutralisirt man mit kohlensaurem Natron oder Aetznatron. Es lassen sich dann weitere Mengen von Salicylsäure und Milchsäure in der Flüssigkeit auflösen, welche man wiederum neutralisirt. In gleicher Weise fährt man fort, bis man schliesslich eine

concentrirte Lösung von salicyl- und milchsaurem Natron besitzt. Diese Lösung wird im Wasserbade abgedampft. Man erhält daraus ein trockenes Doppelsalz, das salicyl-milchsaure Natron, welches mit „Salactol“ bezeichnet werden mag. Anstatt das Natron der Salicyl- und Milchsäurelösung zuzusetzen, kann man auch in eine Natronlösung Salicyl- und Milchsäure eintragen. Natürlich können auch Gemische aus Lösungen des Salicyl- und des milchsauren Natrons, welche bekanntlich fertig im Handel zu haben sind, zur Trockne abgedampft werden.

Zur Herstellung einer Silberverbindung, deren Lösung weder durch Eiweiss, noch durch Kochsalz gefällt wird, werden nach A. Liebrecht und F. Röhmann (D. R. P. Nr. 82 951) 3 k kein freies Alkali enthaltendes Caseïnnatrium mit 300 g Arg. nitr. gemischt und diese Mischung unter Erwärmen in Wasser gelöst. Wird diese Lösung mit Alkohol gefällt oder vorsichtig im Vacuum eingedampft, so erhält man nach dem Trocknen des durch Alkohol erzeugten Niederschlages bez. nach dem Zerkleinern des im Vacuum bleibenden Rückstandes ein weisses, sich in Wasser mit neutraler Reaction (Lakmus) lösendes Pulver. Dasselbe unterscheidet sich von einem Gemisch aus festem Caseïnnatrium und Arg. nitr. dadurch, dass es bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff und nachfolgendem Zusatz von Ammoniak nicht Schwefelsilber abscheidet, sondern eine klare braune Lösung gibt.

Verfahren zur Herstellung immunisirender Stoffe von A. Kossel (D. R. P. Nr. 76 791) ermöglicht es, die wirksamen Stoffe aus immunisirenden Flüssigkeiten (z. B. aus Molke von einem diphtherieimmunen Thier) in die Form concentrirter Lösungen oder in festen Zustand überzuführen. Dies geschieht, wenn man die betreffende Flüssigkeit mit Nucleïnsäuren oder Paranucleïnsäuren fällt und den Niederschlag in Sodalösung auflöst.

Organische Farbstoffe.

1. Dem Thier- und Pflanzenreich entstammende Farbstoffe einschliesslich Indigo. Zur Chemie des Chlorophylls machen E. Schunck und L. Marchlewski (Lieb. Ann. 288, 209) weitere Angaben.

Fisetin unterscheidet sich nach v. Kostanecki (Ber. deutsch. 1895, 2302) von Quercetin nur dadurch, dass es statt des Phloroglucinkernes den Resorcinkern enthält.

Mang-Koudu, oung-Koudou oder jong-Koutong ist nach A. G. Perkin und J. Hummel (J. Soc. 1894, 851) der Wurzelbast von Morinda umbellata; er wird zumal auf Java zum Rothfärben beim Kattundruck, zur Herstellung der sog. baticks verwendet. Derselbe enthält 4,037 Proc. rohes Chlororubin, 0,593 Proc. reines Morindon, in der Wurzel grösstentheils als Morindin, das Glycosid des Morindons, und 0,104 Proc. eines Gemisches von gelben Stoffen. Aus der Chaywurzel (J. 1893, 568) wurden dagegen 1,19 Proc. rohes Chlororubin,

0,402 Proc. reines Alizarin und 1,12 Proc. gemischte gelbe Substanzen erhalten. Ausser dem Morindon wurde nachgewiesen ein Monomethyläther eines Trihydroxymethylanthrachinons, Schmelzpunkt 171 bis 173°, ein Dihydroxymethylantrachinon, Schmelzpunkt 267°, Rubichlorsäure und ein bei 124 bis 125° schmelzendes, in farblosen Nadeln krystallisirendes Wachs, $C_{18}H_{28}O$.

Der Wurzelbast von Ventilago Madraspatana, einer Rhamnacee, liefert nach Angabe derselben (das. S. 923) im südlichen Indien einen geschätzten dunkelrothen Farbstoff. Er geht in den verschiedenen Districten unter verschiedenen Namen, wie Pitti, Raktapita, Pappili-chakka, Lokandi. Durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff, fractionirte Krystallisation und andere Hilfsmittel sind daraus fünf krystallisirte Substanzen, ein Wachs und ein färbendes Harz isolirt worden: Emodinmonomethyläther, d. i. ein Monomethyläther eines Trihydroxy-α-methylanthrachinons, $C_{16}H_{12}O_5$, Schmelzpunkt 200°; zwei Trihydroxy-α-methylanthranolmethyläther, $C_{16}H_{14}O_4$. A zersetzt sich bei etwa 260°, ohne zu schmelzen, B schmilzt bei 173°; ein Monomethyläther, $C_{16}H_8O_6$, Schmelzpunkt gegen 280°; eine Verbindung, $C_{17}H_{12}O_5$, deren alkalische Lösungen an der Luft einen blauen Niederschlag absetzen; ein Wachs $(C_9H_{16}O)n$, Schmelzpunkt 72°; ein gegen 110° schmelzendes, rothbraunes, in Alkali mit violetter Farbe lösliches Harz, $C_{15}H_{14}O_6$. Die Farbstoffe sind nicht lichtecht und stehen auch in der Seifenechtheit hinter den Alizarinfarbstoffen zurück.

Chaywurzel enthält nach neueren Versuchen derselben (J. Soc. 1895, 817): Zucker, Chlororubin, Ruberythrinsäure, Alizarin, zwei Dimethyläther des Anthragallols, Alizarinmethyläther und m-Oxyanthrachinon, Hystazarinmonomethyläther und Anthrogalloldimethyläther.

Die Wurzelrinde von Joddalia aculeata, einer Rutacee, dient nach Angabe derselben (das. S. 412) als gelbes Farbmittel. Die Wurzelrinde des ähnlichen Evodia meliaefolia dient in China und Japan zum Färben.

Gelbbeeren. A. G. Perkin und J. Geldard (J. Soc. 1895, 496) erhielten aus käuflichem Rhamnetin durch Behandeln mit Toluol Rhamnazin, Quercetindimethyläther, $C_{17}H_{14}O_7$; derselbe krystallisirt in gelben Nadeln, Schmelzpunkt 214 bis 215°. Acetylrhamnazin, u. zw. anscheinend Triacetylrhamnazin, bildet farblose Nadeln, Schmelzpunkt 154 bis 155°; das mit Benzoylchlorid und Natronlauge hergestellte Tribenzoylrhamnazin farblose Nadeln, Schmelzpunkt 204 bis 205°. Gelbe Nadeln bildet das in Gegenwart von Eisessig hergestellte Dibromrhamnazin, $C_{17}H_{12}Br_2O_7$, welches sich bei etwa 250° zersetzt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff spaltet das Rhamnazin zwei Methylgruppen ab und geht dabei in Quercetin über. Das Rhamnazin zeigt im Gegensatz zu dem Rhamnetin und Quercetin nur geringe Färbefähigkeit. Mit Gelbbeeren ausgeführte Versuche zeigen, dass Xanthorhamnin und das unbekannte Glycosid des Rhamnazins bei 40° von dem in den Beeren

vorhandenen Ferment leicht gespalten werden, während das Ferment auf das Glycosid des Quercetins, das Quercitrin, fast nicht einwirkt.

Quercetin und Fisetin vereinigen sich nach A. G. Perkin und L. Pate (J. Soc. 1895, 644) mit Schwefelsäure, Chlorwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure zu krystallinischen Verbindungen, die auf 1 Mol. des Farbstoffs 1 Mol. der betreffenden Säure enthalten. Morin verhält sich den Halogenwasserstoffsäuren gegenüber, wie Quercetin und Fisetin, mit Schwefelsäure dagegen vereinigt es sich unter Austritt von 1 Mol. Wasser. Rhamnetin und Rhamnazin sind den Halogenwasserstoffsäuren gegenüber indifferent, mit Schwefelsäure verbinden sie sich nur langsam. Die Säureadditionsproducte dieser Farbstoffe werden fast augenblicklich durch Wasser in die ursprünglichen Bestandtheile zerlegt.

Verbindungen des Maclurins, $C_{13}H_{10}O_6$, des Farbstoffes des Gelbholzes, untersuchten Ch. S. Bedford und A. G. Perkin (J. Soc. 1895, 933).

Samen von Lomatia ilicifolia und Lomatia longifolia, zweier in Neu-Süd-Wales und Victoria vorkommenden Pflanzen, enthalten nach E. H. Rennie (das. S. 784) einen gelben Farbstoff, der nahe verwandt ist mit dem von Hooker beschriebenen „Lapachol". Der Farbstoff lässt sich leicht gewinnen, indem man die Samen unter Zusatz von etwas Essigsäure auskocht. Er krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Nadeln vom Schmp. 127° und besitzt eine der Formel $C_{15}H_{14}O_4$ entsprechende Zusammensetzung.

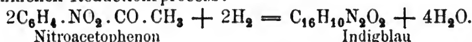
Flechtenfarbstoffe untersuchte W. Zopf (Lieb. Ann. 288, 38).

Geklärte Farbholzextracte erhält A. Fölsing (D. R. P. Nr. 80036) mittels Elektrolyse. Man extrahirt das geraspelte, schwach fermentirte Farbholz in bekannter Weise $^1/_2$ Stunde lang mit kochendem Wasser unter einem Drucke von 2,5 Atm. nach dem Diffusionsverfahren. Hierauf fügt man zu 10 cbm Brühe, welche ungefähr eine Dichtigkeit von 3° Bé. besitzt, 200 g doppeltchromsaures Kalium in wenig Wasser gelöst, sowie 100 g Schwefelsäure hinzu, sorgt durch ein Rührwerk für innige Mischung, erhält die Temperatur vermittels Dampfzuführung auf etwa 60° und elektrolysirt. Die beiden Elektroden bestehen am besten aus Platindrahtgeflechten, die in einem Holzrahmen festgespannt sind. Die Grösse der Elektrodenoberfläche richtet sich nach dem Bassingehalte. Am praktischsten sind Behälter von 12 cbm Inhalt, welche also 3 m breit, 4 m lang und 1 m hoch sind. Die Elektroden stehen sich alsdann etwa 4 m entfernt, an den Breitseiten der Bassinwandungen befestigt, einander gegenüber. Man lässt nun einen Strom von 12 Ampère und 60 Volt $^1/_4$ Stunde lang auf die Flotte einwirken. Bei dieser Behandlung scheiden sich die schädlichen Stoffe grösstentheils als Schlamm aus; man neutralisirt durch Strontium- oder Baryumcarbonat, leitet die Gesammtflotte über einen Oberflächenkühlapparat, filtrirt durch eine Filterpresse und dampft das Filtrat im Vacuum zu Extract von gewünschter Stärke ein.

Indigobildung aus Pflanzen der Gattung Indigofera untersuchten C. J. van Lookeren-Campagne und P. J. van der Veen (Landw. Vers. 46, 249). Darnach gibt: 1. Ein normales Extract von Indigofera-Blättern mit Phenolphtaleïn als Indicator eine saure Reaction, mit Lackmus und Resolsäure dagegen eine alkalische. Die letztere Reaction soll als die richtige betrachtet werden. — 2. Wenn Indigofera-Blätter mit verdünnten Säuren ($^1/_2$ bis 1proc.) fermentirt werden, so bildet sich ebenfalls eine Lösung, die bei Einwirkung des Luftsauerstoffs Indigo liefert. Die Menge desselben ist jedoch viel geringer als sonst, besonders bei Anwendung von Mineralsäuren, welche sich in dieser Hinsicht anders verhalten als organische Säuren, wenn diese in äquivalenter Stärke angewandt werden. — 3. Die Eigenschaften der so erhaltenen Lösung stimmen überein mit denjenigen einer Lösung, welche man erhalten kann durch Reduction von Handelsindigo in einer alkalischen Flüssigkeit, Präcipitirung des grösseren Theiles des Indigweiss mittels einer verdünnten Lösung einer Säure oder Kohlensäure, Ausschütteln mit Chloroform oder Aether, rasches Verdunsten und Ausziehen mit Wasser. Aus reinem Indigotin kann man diese Lösung nicht darstellen. — 4. Indigotinweiss neben Indirubinweiss und anderen Zersetzungsproducten des Indicans, aus diesem Stoffe, in wechselndem Verhältniss bei Luftabschluss, durch Enzymwirkung sich bildend, verhält sich in Betreff der Löslichkeit in Wasser und Chloroform und mehr oder weniger leichter Oxydirbarkeit anders als reines Indigweiss, oder wenn dasselbe mit indifferenten Stoffen gemischt ist. Ein anscheinend ähnliches Verhalten zeigt auch Indigblau, welches zusammen mit dem sog. Indigbraun von einer freies Alkali enthaltenden Flüssigkeit in geringer Menge gelöst wird und neben dem Indigroth auch in Alkohol sich auflöst. — 5. Dieses erklärt die Thatsache, dass auch saure Extracte Indigweiss gelöst enthalten können.

Synthese des Indigblaues. Nach C. Engler (Ber. deutsch. 1896, 309) wird 1 g o-Nitroacetophenon in etwa dem 10fachen Volumen Chloroform gelöst, diese Lösung in einer Reibschale auf 30 g eines frisch bereiteten feinen Gemisches, welches 24 g Zinkstaub, 4 g Natronkalk und 2 g frisch gebrannten Marmor enthält, gegossen und so lange damit zerrieben, bis das Ganze steifteigig geworden ist, schliesslich 1 bis 2 Tage bei Zimmertemperatur offen stehen gelassen. Je etwa 1 g der trocken gewordenen Masse bringt man in lange, etwa 13 cm weite Reagensgläschen, breitet sie unten auf etwa 3 cm aus und hält nun das Gemisch 7 Secunden bei horizontaler Lage des Gläschens — gerade nur so lange, bis sich starke Dämpfe und Nebel entwickeln, die an den Wandungen sich zu condensiren beginnen — in eine Gebläseflamme oder etwas länger in eine Bunsenflamme. Beim Herausnehmen geht die Reaction von selbst noch einige Zeit weiter; sollte dies noch nicht der Fall sein, so muss man nochmals etwas nacherhitzen. Jedenfalls condensiren sich bei richtiger Ausführung des Versuches an den Wandungen des Reagenscylinders grünliche bis deutlichblaue Tröpfchen und weiter

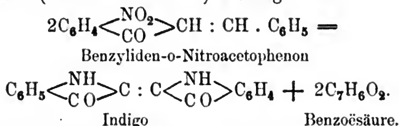
unten gegen die Mischung treten dunkelblaue Sublimate mit charakteristischem Metallschimmer auf. Nach der Farbe dieser Sublimate, ihrer Unlöslichkeit in Salzsäure und ihrer Löslichkeit in Chloroform mit blauer Farbe ist eine Verwechselung mit sublimirtem Zink absolut ausgeschlossen. Auch das Absorptionsspectrum der blauen Chloroformlösuog stimmt mit demjenigen des natürlichen Indigos vollständig überein. Ohne Zweifel bildet sich hierbei das Indigblau nach dem schon früher von Engler angenommenen Reductionsprocess:



$$2C_6H_4.NO_2.CO.CH_3 + 2H_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 4H_2O.$$

Nitroacetophenon Indigblau

Indigobildung unter der Wirkung des Sonnenlichtes. Nach C. Engler und K. Dorant (Ber. deutsch. 1895, 2497) färbt sich das Benzyliden-Orthonitroacetophenon, eine farblose Verbindung, im directen Sonnenlichte ziemlich rasch blau und geht unter Abspaltung von Benzoësäure (und Bittermandelöl) in Indigo über



$$2C_6H_4<^{NO_2}_{CO}>CH : CH . C_6H_5 =$$

Benzyliden-o-Nitroacetophenon

$$C_6H_5<^{NH}_{CO}>C : C<^{NH}_{CO}>C_6H_4 + 2C_7H_6O_2.$$

Indigo Benzoësäure.

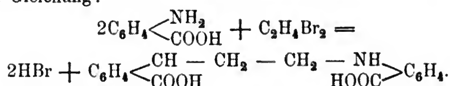
Benzyliden-o-Nitroacetophenon, $C_6H_4(NO_2)CO.CH:CH.C_6H_5$, erhält man durch Condensation von o-Nitroacetophenon und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung mittels wässeriger verdünnter Natronlauge. Der dabei sich bildende Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether in farblosen, langen seidenglänzenden Nadeln erhalten, die bei 124° schmelzen.

Dichlor- und Dibrom-Indigo. Schüttelt man nach A. Baeyer und E. Wirth (Lieb. Ann. 284, 154) die ätherische Lösung des o-Nitro-m-bromphenyl-β-milchsäuremethylketons mit verdünnter Natronlauge, so fällt m-Dibromindigo aus, welcher dem gewöhnlichen Indigo sehr ähnlich ist, jedoch durch Druck nicht in gleich hohem Maasse den kupferrothen Metallglanz des letzteren erhält. Durch conc. Schwefelsäure wird er in die in Wasser und Alkohol lösliche Sulfosäure verwandelt. m-Dichlorindigo entsteht in entsprechender Weise wie m-Dibromindigo; er erhält durch Druck kupferfarbenen Metallglanz. Seine Sulfosäure ist in Wasser löslich.

Künstlichen Indigo erhält die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 79409) mittels methylirter Anthranilsäure. Diese erhält man durch Erhitzen von Anthranilsäure, Jodmethyl und Holzgeist bei Gegenwart von Alkalien entweder am Rückflusskühler oder im geschlossenen Gefäss. Die so gewonnene methylirte Anthranilsäure stellt in reinem Zustande schön ausgebildete grünlichgelbe Krystallblätter dar, welche bei 177,5° schmelzen. Die Säure ist leicht löslich in Weingeist, Holzgeist, Chloroform, Aether und Benzol mit blauer Fluorescenz. Die Alkalisalze der methylirten Anthranilsäure sind

in Wasser leicht löslich; die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Ebenso löst sich die Säure leicht in verdünnter Salzsäure auf. 1 Th. Methylanthranilsäure und 2 Th. Kalihydrat werden unter möglichstem Luftabschluss verschmolzen; es findet zuerst starke Dampfentwicklung statt und oberhalb 300° tritt dann lebhaftes Schäumen und schliesslich Orangefärbung ein, während gleichzeitig die Schmelze zähflüssig wird. Sobald dieser Punkt eingetreten ist, wird die Schmelze unterbrochen, abgekühlt und in Wasser gegossen; es scheidet sich sofort Indigoblau ab, dessen Bildung durch Einleitung eines Luftstromes in die wässerige Lösung unterstützt und vervollständigt wird. Das ausgeschiedene Pulver wird abfiltrirt und ausgewaschen.

Darstellung von Indigo aus Aethylendianthranilsäure nach J. Fränkel und K. Spiro (D. R. P. Nr. 83 056). Man stellt die Aethylendianthranilsäure dar durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Anthranilsäure oder ihre Salze oder Ester, wobei man mit oder ohne Lösungsmittel arbeiten kann. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



$$2C_6H_4{<}^{NH_2}_{COOH} + C_2H_4Br_2 =$$
$$2HBr + C_6H_4{<}^{CH - CH_2 - CH_2 - NH}_{COOH \qquad\qquad\qquad HOOC}{>}C_6H_4.$$

Die Aethylendiantranilsäure ist in Wasser fast unlöslich und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Nitrobenzol bei 231° unter Zersetzung. — Verschmilzt man 1 Th. Aethylendianthranilsäure unter möglichstem Abschluss von Luft mit 2 bis 3 Th. Aetzalkali, so entsteht unter Aufschäumen eine gelbrothe Masse, die beim Auflösen in Wasser unter Blaufärbung Indigo abscheidet. Die Schmelze enthält einen Leukokörper, der sich in luftfreiem Wasser mit gelber Farbe löst und schon durch den Sauerstoff der Luft zu Indigo oxydirt wird. Durch Einleiten von Luft oder Zusatz von Oxydationsmitteln wird die Abscheidung des Indigo vervollständigt. An Stelle der Aethylendianthranilsäure lassen sich natürlich auch ihre Salze oder Ester verwenden.

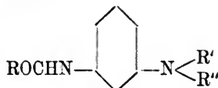
Rothe Isomere des Indigotins untersuchten E. Schunck und L. Marchlewski (Ber. deutsch. 1895, 539 u. 2525).

Indigotinbestimmung. J. Schneider (Z. anal. 1895, *347) laugt die Indigoprobe in einem Extractionsapparate mit Naphtalin aus, versetzt mit Aether und sammelt das Indigotin auf einem Filter.

Cochenillecarmin wird nach E. Donath (Dingl. 294, Sonderabdr.) sehr oft mit Theerfarbstofflacken verfälscht. Der echte Cochenillecarmin ist in Ammoniak vollständig löslich, die Theerfarbstofflacke aber nicht. Man braucht blos in einem Porzellantiegel eine kleine Menge zuverlässlich echten Carmins und in einem zweiten eine ungefähr gleiche Menge der zu prüfenden Probe vorsichtig zu erhitzen. Der Geruch des sich zersetzenden echten Carmins ist gleich dem, der bei der Zersetzung von Proteïnsubstanzen durch Hitze wahrnehmbar ist, während der Geruch der genannten Falsificate sofort einen gewissen

Schluss auf ihre Abstammung gestattet: so zeigte der Eosinlack beim Erhitzen einen ganz deutlichen Bromgeruch, der Päoninlack einen solchen nach Phenol, und ein selbst erzeugter, dem echten Carmin sehr ähnlicher, feuriger Barytlack von Biebericher Scharlach zeigte beim Erhitzen ebenfalls einen charakteristischen, von dem des echten Carmins sofort zu unterscheidenden Geruch. Verbrennt man nun in dem Porzellantiegel schliesslich die Proben der genannten Substanzen, so wird schon durch den Augenschein sofort der bei den Fälschungen viel beträchtlichere Rückstand an Asche wahrzunehmen sein, deren nähere qualitative Analyse dann eventuell noch weitere sichere Anhaltspunkte liefert.

2. **Farbstoffe der Benzolgruppe.** Blaue basische Farbstoffe von hervorragender Klarheit werden von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 81374) erhalten, wenn man Hydrole mit Säurederivaten der disubstituirten m-Phenylendiamine von der allgemeinen Formel:



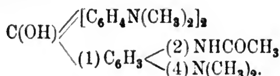
condensirt und die entstehenden Leukobasen mit Oxydationsmitteln behandelt. — 27 k Tetramethyldiamidobenzhydrol werden in 150 k 10proc. Essigsäure gelöst und 20,6 k m-Acetamidodiäthylanilin fein gepulvert zugesetzt; nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Condensation beendet. Die schwach blau gefärbte Lösung wird abgekühlt und in gleichfalls kalt gehaltene Natronlauge gegossen; die hierbei als hellgraues Pulver sich abscheidende Leukobase wird abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Zwecks Oxydation werden 45,8 k dieser Leukobase in 200 k 50proc. Essigsäure und 30 k 36,5proc. Salzsäure gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur 160 k 15proc. Bleisuperoxydpaste eingerührt. Die tiefblau gefärbte Lösung wird nun zur Entfernung des Bleies mit 50 k 20proc. Schwefelsäure versetzt und vom Bleisulfat filtrirt. Aus dem Filtrat wird der Farbstoff durch Zusatz von Chlorzink und Kochsalz als grüngelb glänzende Masse abgeschieden. — Der so erhaltene Farbstoff löst sich sehr leicht schon in kaltem Wasser mit blauer Farbe und färbt tannirte Baumwolle in prächtig blauen Tönen an.

Derartige Farbstoffe lassen sich auch in der Weise gewinnen, dass man die alkylirten m-Phenylendiamine selbst mit den Hydrolen condensirt, die so entstehenden Leukobasen mit Säureanhydriden, Säurechloriden u. s. w. behandelt und schliesslich der Oxydation unterwirft. 27 k Tetramethyldiamidobenzhydrol werden in 30 k 36,5proc. Salzsäure und 300 k Wasser gelöst und hierzu 13,6 k m-Amidodimethylanilin gegeben. Man erwärmt auf dem Wasserbade, bis das Hydrol verschwunden ist. Aus der grünlich gefärbten Flüssigkeit fällt die Leukobase auf Zusatz von Alkalien oder Natriumacetat als schwach bläuliche krystallinische Masse aus. Aus Toluol umkrystallisirt, erhält man flache Nädelchen

vom Schmelzpunkt 190 bis 191°, welcher auch der durch Reduction der Nitrokrystallviolettleukobase erhaltenen, im Pat. 82570 beschriebenen Leukobase zukommt. Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid führt man diese Leucobase in ihr Acetylderivat und durch Oxydation mittels Bleisuperoxyds in bekannter Weise in den Farbstoff über. An Stelle von Tetramethyldiamidobenzhydrol lassen sich mit gleichem Erfolge andere alkylirte Diamidobenzhydrole und an Stelle von Amidodimethylanilin andere alkylirte m-Amidoaniline verwenden. (Vgl. Z. angew. 1895, 390.)

Zur Herstellung blauer basischer Farbstoffe der Rosanilinreihe werden nach Angabe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 82270) 32,7 k Acetyl-m-amidotetramethyldiamidobenzhydrol in 300 k 50proc. Essigsäure gelöst und 12,1 k Dimethylanilin zugesetzt. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade verschwindet die blaue Farbe der Lösung. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit werden 160 k 15proc. Bleisuperoxydpaste rasch eingerührt und etwa 1 Stunde unter gutem Umrühren stehen gelassen. Durch Zusatz von Glaubersalz wird das Blei ausgeschieden und der Farbstoff nach dem Filtriren mit 10 k rauchender Salzsäure, Chlorzink und Kochsalz als Chlorzinkdoppelsalz gefällt. Derselbe bildet ein bronzefarbenes Pulver, löst sich leicht schon in kaltem Wasser und färbt tannirte Baumwolle in sehr klaren blauen Tönen an. — An Stelle von Dimethylanilin kann ebenso Diäthylanilin benutzt werden; der so gewonnene Farbstoff ist dem ersteren sehr ähnlich. — 32,7 k Acetyl-m-amidotetramethyldiamidobenzhydrol und 17,8 k Acetyl-m-amidodimethylanilin werden in 250 k 50proc. Essigsäure und 30 k 36,5proc. Salzsäure gelöst und diese Lösung bis zum Verschwinden des Hydrols auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird durch Einrühren von 160 k einer 15proc. Bleisuperoxydpaste der Farbstoff gebildet. Aus der vom Blei befreiten Lösung kann derselbe leicht mittels Chlorzink und Kochsalz abgeschieden werden. Derselbe bildet ein violett oder bronzegefärbtes Pulver, das sich leicht in Wasser löst und tannirte Baumwolle in klaren grünblauen Tönen anfärbt. (Vgl. Z. angew. 1895, 518.)

Blaue basische Farbstoffe erhalten dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 82570) auch, wenn man gewisse Leukobasen der Rosanilinreihe nitrirt, reducirt, in die so gebildete Amidogruppe einen Säurerest einführt und schliesslich die Leukobase oxydirt. So erhält man beispielsweise aus der Leukobase des Krystallvioletts $CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_3$ durch Nitriren, Reduciren, Acetyliren und Oxydation den folgenden Farbstoff:



Derselbe Farbstoff entsteht nach dem Verfahren des Pat. 81374 durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit m-Acetamido-

dimethylanilin und nacherige Oxydation. — 37,3 k Hexamethylleukanilin werden in 350 k Schwefelsäure (66° B.) gelöst und bei etwa 10° mit 10,8 k Salpetersäure (40° B.) und 15 k Schwefelsäure (66° B.) nitrirt. Die Lösung wird in Eiswasser gegossen und alkalisch gemacht, wobei die Nitroverbindung sich als gelbgrüne krystallinische Masse abscheidet. Aus Toluol krystallisirt erhält man grüngelb gefärbte Nädelchen vom Schmelzpunkt 207°. Zur Reduction löst man 41,8 k Nitroverbindung in 100 k Salzsäure (20° B.), fügt Eis hinzu und trägt allmählich unter Rühren 20 bis 30 k Zinkstaub ein. Nach beendigter Reduction filtrirt man und fällt die Leukobase als schwach gefärbte feste Substanz mit Alkalien aus. Die Amidoleukobase krystallisirt aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 190°. Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid erhält man die Acetylverbindung, welche aus Ligroïn in farblosen Krystallwarzen ausfällt. Zur Oxydation löst man 43 k obiger Leukobase (m-Acetamidohexamethylleukanilin) in 160 k 50proc. Essigsäure und 30 k 36,5proc. Salzsäure und setzt bei gewöhnlicher Temperatur allmählich 160 k einer 15proc. Bleisuperoxydpaste hinzu. Nach der Entfernung des Bleies wird der Farbstoff in der üblichen Weise isolirt.

Zur Herstellung grüner basischer Farbstoffe werden von denselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 82 634) 27 k Tetramethyldiamidobenzhydrol und 10,8 k m-Phenylendiamin getrennt in dem dreifachen Gewicht 50proc. Essigsäure gelöst und die Hydrollösung allmählich derjenigen des m-Phenylendiamins unter Umrühren zugefügt. Die Condensation ist in kurzer Zeit beendet, wobei die anfangs schön blaue Lösung in ein schwaches bläulichgrün übergegangen ist. Man giesst in etwa 5 hl Wasser und fällt die Leukobase durch Zusatz von wenig verdünnter Natronlauge oder Sodalösung, und zwar so, dass die Flüssigkeit noch deutlich essigsauer bleibt. Die in Form hell gefärbter Flocken ausgeschiedene Leukobase wird filtrirt, ausgewaschen, gepresst und bei 30 bis 40° getrocknet. — Anstatt freien m-Phenylendiamins in essigsaurer Lösung kann man auch eine wässerige Auflösung von 18,1 k des neutralen salzsauren Salzes der Base verwenden und gelangt zu demselben Resultat. — Ersetzt man in obigem Beispiel das m-Phenylendiamin durch 12,2 k m-Toluylendiamin oder das entsprechende Quantum salzsauren Salzes des m-Toluylendiamins oder durch 18,7 k salzsaures Monoacetyl-m-phenylendiamin, so resultiren unter sonst gleichen Bedingungen die entsprechenden Leukobasen. (Z. angew. 1895, 578.)

Farbstoffe der Rosanilingruppe. Nach Angabe der Farbenfabriken von Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 80 669) lässt sich das Verfahren des Pat. 66 712 auch auf einige andere Leukobasen dieser Art ausdehnen, nämlich auf die Condensationsproducte aus den alkylirten Diamidobenzhydrolen und p-Methoxy- oder p-Aethoxyphenyl-α-naphtylamin, welche letztere Componenten durch Erhitzen von α-Naphtylamin mit salzsaurem p-Anisidin bez. p-Phenetidin dargestellt werden. 49 k der aus p-Methoxy-α-naphtylamin und Tetramethyldiamidobenzhydrol (oder die entsprechende Menge der aus p-Aethoxy-α-naphtylamin

und Tetramethyldiamidobenzhydrol) dargestellten Leukobase werden in 160 k Essigsäure von 30 Proc. unter Zusatz von 73 k Salzsäure von 20 Proc. gelöst und unter Abkühlen mit 70 k 10proc. Nitritlösung in das Nitrosamin übergeführt. Zwecks Oxydation setzt man 160 k Bleisuperoxydpaste (15 Proc. Gehalt an PbO_2) zu; nach einiger Zeit werden 17,7 k salzsaures p-Toluidin, gelöst in 25 k 20proc. Schwefelsäure, und schliesslich allmählich 200 k 36proc. Salzsäure in die gesammte Reactionsmasse eingerührt und so lange bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser versetzt keine Aenderung der blauen Nuance zeigt. Hierauf wird vom Blei abfiltrirt und mit 80 hl Wasser verdünnt, wobei sich der Farbstoff als braunes Pulver abscheidet und durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt wird. Die Abspaltung der Nitrosogruppe kann auch durch andere Salpetrigsäure bindende Mittel (schweflige Säure u. dgl.) bewirkt werden. — Der Farbstoff färbt Wolle und mit Tannin gebeizte Baumwolle in äusserst klaren grünblauen Nuancen an.

Beizenfärbende Triphenylmethanfarbstoffe erhält die Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) (D. R. P. Nr. 80 950) aus Aldehydo-o-oxycarbonsäuren. 5,9 k der nach der Tiemann'schen Reaction erhaltenen o-Aldehydosalicylsäure $(\overset{1}{\mathrm{OH}}\ \overset{2}{\mathrm{COOH}}\ \overset{6}{\mathrm{CHO}})$ werden mit 9,2 k Dimethylanilin und 4 k concentrirter Schwefelsäure einen Tag lang auf 90° erhitzt. Die Masse wird sodann mit Sodalösung alkalisch gemacht, das Dimethylanilin im Dampfstrom abgetrieben und der Rückstand mit Salzsäure übersäuert. Man filtrirt hierauf von geringen Mengen unveränderter o-Aldehydosalicylsäure ab und neutralisirt mit Alkalicarbonat, wobei die Leukocarbonsäure ausfällt. Dieselbe stellt nach dem Trocknen ein graublaues Pulver dar, welches sich leicht sowohl in Alkalihydraten als auch in Säuren löst. — Zur Darstellung der Leukobase aus p-Aldehydosalicylsäure $(\overset{1}{\mathrm{OH}}\ \overset{2}{\mathrm{COOH}}\ \overset{4}{\mathrm{CHO}})$ und Dimethylanilin verfährt man genau in der eben beschriebenen Weise. Auch diese Leukobase löst sich in Alkalihydrat und in Mineralsäuren. — An Stelle von o- oder p-Aldehydosalicylsäure kann man auch ein Gemisch beider Aldehydosalicylsäuren verwenden. So wurden in der vorbeschriebenen Weise folgende Basen mit dem Gemisch der beiden Aldehydosalicylsäuren condensirt: Diäthylanilin, Methyläthylanilin und und Methyl-o-toluidin. Die so erhaltenen Leukobasen zeigen keine charakteristischen Unterschiede von den vorerwähnten. — Die Oxydation der Leukobase aus o-Aldehydosalicylsäure $(\overset{1}{\mathrm{OH}}\ \overset{2}{\mathrm{COOH}}\ \overset{6}{\mathrm{CHO}})$ und Dimethylanilin erfolgt in der üblichen Weise mit Superoxyden. 5 k Tetramethyldiamidotriphenylmethan-o-oxycarbonsäure werden in 3 k concentrirter Salzsäure und wenig Wasser gelöst. Hierzu gibt man unter Umrühren 3 k mit Wasser fein aufgeschlemmtes Bleisuperoxyd. Die Lösung wird abgesaugt und der Farbstoff ausgesalzen. Derselbe stellt nach dem Trocknen ein metallisch glänzendes blauviolettes Pulver dar. In Wasser

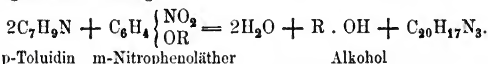
löst er sich ziemlich schwer mit grünlich blauer Farbe. In wenig Salzsäure ist er mit grünlich blauer, in Alkalicarbonaten oder -hydraten mit violettblauer Farbe löslich. Er färbt chromirte Wolle bez. Baumwolle rein blau, wasch- und walkecht. — Die Oxydation der Leukobase aus p-Aldehydosalicylsäure ($\overset{1}{OH}\ \overset{2}{COOH}\ \overset{4}{CHO}$) und Dimethylanilin wird in der gleichen Weise bewirkt. Der so erhaltene Farbstoff unterscheidet sich von der isomeren Verbindung, in welcher sich die Aldehydgruppe zur Hydroxylgruppe in o-Stellung befindet, durch die violettere Nuance, mit der er chromirte Wolle anfärbt.

Gelber basischer Farbstoff der Akridinreihe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 79 263). Das Verfahren des Pat. Nr. 65 985 (J. 1892, 496) zur Darstellung eines gelben basischen Farbstoffes der Dimidophenylakridin- („Chrysanilin"-) Reihe besteht darin, dass man m-Nitranilin mit p-Toluidin in Gegenwart von Salzsäure und Eisenchloriden verschmilzt; die dabei entstehende Farbbasis vom Schmelzpunkt 230° hat die Formel $C_{20}H_{17}N_3$ und ist als erstes Homologes des Chrysanilins anzusprechen. In dem Zusatzpat. 78 377 wurde gezeigt, dass derselbe Farbstoff entsteht, wenn man in dem Verfahren des Hauptpatentes an Stelle des m-Nitranilins m-Nitrophenol anwendet. Eine dritte Bildungsweise desselben Farbstoffes besteht darin, dass man die Aether des m-Nitrophenols von der allgemeinen Formel:



$$C_6H_4<\begin{matrix} NO_2 & \ldots\ldots & (1) \\ OR & \ldots\ldots & (3) \end{matrix}$$

(worin „R" ein Alkoholradical bedeutet) mit p-Toluidin in Gegenwart von Salzsäure und von Eisenchloriden verschmilzt. Der Farbstoff entsteht nach folgender Gleichung:



$$\underset{\text{p-Toluidin}}{2C_7H_9N} + \underset{\text{m-Nitrophenoläther}}{C_6H_4\left\{\begin{matrix} NO_2 \\ OR \end{matrix}\right.} = 2H_2O + \underset{\text{Alkohol}}{R\,.\,OH} + C_{20}H_{17}N_3.$$

Nach dem ferneren Zusatzpat. 79 585 wird ein Gemenge von 100 Th. salzsaurem p-Toluidin, 30 Th. p-Toluidin und 10 Th. Eisenchlorür, genau wie im Hauptpatent beschrieben, zum Schmelzen gebracht, worauf man 30 Th. o-Nitro-p-toluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4$) oder die gleiche Menge p-Nitro-o-toluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) mit der Vorsicht einträgt, dass die Temperatur 220° nicht wesentlich übersteigt. Die Weiterverarbeitung der Schmelze auf einen Farbstoff erfolgt in derselben Weise, wie dies im Hauptpatent beschrieben worden ist. Der Farbstoff wird zweckmässig in das schwer lösliche, schön krystallisirende Nitrat verwandelt. Die ätherische Lösung der freien Basis zeigt prächtig grüne Fluorescenz. Der neue Farbstoff färbt Seide, Wolle und tannirte Baumwolle goldgelb, bedeutend grünstichiger als das Chrysanilin und dessen erstes Homologes.

Von den Aethern des m-Nitrophenols kommen in erster Linie in Betracht das m-Nitranisol und das m-Nitrophenetol. — Eine Mischung

von 100 Th. salzsaurem p-Toluidin, 30 Th. p-Toluidin, 10 Th. Eisenchlorür wird zum Schmelzen gebracht, worauf man bei einer 220° nicht wesentlich übersteigenden Temperatur 30 Th. m-Nitranisol oder m-Nitrophenetol einträgt. Die Aufarbeitung erfolgt genau nach dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren.

Nach dem ferneren Zusatzpat. 79 877 wird ein Gemenge von 100 Th. salzsaurem p-Toluidin, 30 Th. p-Toluidin und 10 Th. Eisenchlorür in der im Hauptpatente beschriebenen Weise zum Schmelzen erhitzt und bei einer 220° nicht wesentlich übersteigenden Temperatur 30 Th. m-Nitrodimethylanilin zugesetzt. Die Aufarbeitung der Schmelze erfolgt nach dem im Hauptpatente beschriebenen Verfahren. Die Basis des so gewonnenen neuen Farbstoffs schmilzt bei 230°, löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz und gibt ein schwer lösliches Nitrat, welches Seide, Wolle und tannirte Baumwolle prächtig orangegelb färbt. — Indem man in obigem Beispiele an Stelle des m-Nitrodimethylanilins andere aromatische, mono- und dialkylirte m-Nitramine nimmt, erhält man eine Reihe von Farbstoffen. Die Farbbasen lösen sich schwer in Wasser, leicht in den sonstigen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Die Nitrate sind in verdünnter Salpetersäure fast unlöslich, ziemlich schwer löslich in kaltem, reichlich in heissem Wasser mit gelber, rothgelber bis gelbrother Farbe. Nachfolgend ist eine tabellarische Zusammenstellung der zu obigem Zwecke benutzten m-Nitramine und der damit erzielten Resultate gegeben:

m-Nitramin	Der Farbbase		Färbt Wolle, Seide und tannirte Baumwolle
	Formel	Schmp.	
m-Nitromonomethylanilin	$C_{20}H_{16}N_3(CH_3)$	228°	rothgelb
m-Nitromonoäthylanilin	$C_{20}H_{16}N_3(C_2H_5)$	62°	rothgelb
m-Nitrodimethylanilin	$C_{20}H_{15}N_3(CH_3)_2$	230°	orange
m Nitrodiäthylanilin	$C_{20}H_{15}N_3(C_2H_5)_2$	82°	gelbroth
p-Nitromonomethyl-o-toluidin $CH_3:NH_2:NO_2 = 1:2:4$	$C_{21}H_{18}N_3(CH_3)$	83°	gelb
p-Nitrodimethyl-o-toluidin $CH_3:NH_2:NO_2 = 1:2:4$	$C_{21}H_{17}N_3(CH_3)_2$	70°	rothgelb
o-Nitrodimethyl-p-toluidin $CH_3:NH_2:NO_2 = 1:4:2$	$C_{21}H_{17}N_3(CH_4)_2$	238°	grünstichig gelb

Nach dem weiteren Zusatzpat. 81 048 wird ein Gemenge von 100 k salzsaurem p-Toluidin, 20 k p-Toluidin, 20 k p-Nitrotoluolsulfosäure ($CH_3:SO_3H:NO_2 = 1:2:4$) und 10 k Eisenchlorür in einem eisernen Kessel mit Rührwerk auf 180 bis 220° erhitzt. Die Farbstoffbildung ist beendet, wenn kein Wasser mehr abdestillirt. Die Weiterverarbeitung der Schmelze auf reinen Farbstoff erfolgt nach dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren. — In obigem Verfahren lässt sich die p-Nitrotoluolsulfosäure ($CH_3:SO_3H:NO_2 = 1:2:4$) ersetzen durch moleculare

Mengen folgender Nitrokörper: m-Chlor- oder Bromnitrobenzol, m-Dinitrobenzol, m-Nitrobenzolsulfosäure, m-Dinitrotoluol ($CH_3 : NO_2 : NO_2 =$ 1 : 2 : 4). Der Verlauf der Schmelze ist in allen Fällen derselbe, ebenso die Aufarbeitung derselben auf reinen Farbstoff immer die gleiche.

Rothe basische Azinfarbstoffe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 80 758). Wenn man in dem Verfahren des Pat. 69 188 (J. 1893, 591) das Nitrosodimethylanilin durch Nitrosomonomethyl-o-toluidin oder Nitrosomonoäthyl-o-toluidin ersetzt, so entstehen basische Farbstoffe von viel rötherer Nuance, als sie die im Hauptpatent beschriebenen Farbstoffe besitzen. Sie zeigen den Farbenton des Safranins und übertreffen dieses an Seife- und Sodaechtheit. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser nach Blau und Roth umschlägt. Aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes wird die Basis mit Soda nicht gefällt. — 15 k m-Amidodimethyl-p-toluidin, gelöst in 80 k Sprit, werden mit 18 k Nitrosomonoäthyl-o-toluidin und 11 k Salzsäure von 21° B. mehrere Stunden zum Sieden erhitzt, bis alle Nitrosoverbindung verbraucht ist und der gebildete Farbstoff in wässeriger Lösung die Nuance des Safranins zeigt. Bei genügender Concentration der alkoholischen Lösung krystallisirt der Farbstoff beim Erkalten aus. — Statt in alkoholischer Lösung kann der Farbstoff auch in Essigsäurelösung oder durch Verschmelzen der beiden Componenten erhalten werden. Ersetzt man in obiger Vorschrift das Nitrosomonoäthyl-o-toluidin durch die äquivalente Menge Nitrosomonomethyl-o-toluidin, so erhält man einen Farbstoff von etwas gelberer Nuance und ganz ähnlichen Eigenschaften.

Rothe bis violette Azinfarbstoffe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 81 963). Beim Verschmelzen von salzsaurem o-p-Toluylendiamin (m-Toluylendiamin) mit Anilin und dessen Homologen auf 220 bis 270° entstehen Monosubstitutionsproducte des o-p-Toluylendiamins (vgl. Pat. 80 977). Diese neuen Basen (Amidotolylphenylamin und dessen Homologe) condensiren sich leicht und glatt mit den p-Nitrosoderivaten der secundären und tertiären aromatischen Amine zu werthvollen rothen bis violetten Azinfarbstoffen, welche sich durch ihre lebhafte Nuance und ihre Wasch- und Lichtechtheit sowie vor allem durch ihre Alkaliechtheit auszeichnen. Zur Darstellung der neuen Farbstoffe verfährt man in der Weise, dass man die erwähnten Basen (Amidotolylphenylamin und dessen Homologe) mit den Nitrosoverbindungen aromatischer Amine am besten bei Gegenwart eines geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittels kalt zusammenbringt und das dabei zunächst entstehende Indamin zweckmässig durch Erwärmen der Reactionsmasse in das Azin überführt. Man kann auch von vornherein erwärmen, ohne die vollständige Bildung des Indamins abzuwarten. Andererseits lässt sich die Entstehung des Azins auch durch längeres Stehenlassen in der Kälte bewerkstelligen. — 23,5 k salzsaures Amidophenyltolylamin (Phenyl-p-amido-o-toluidin) werden in 1 hl Sprit gelöst und zu der kalten Lösung 27,7 k Nitrosodimethylanilinchlorhydrat

allmählich zugegeben. Es wird nun so lange ohne Zufuhr von Wärme gerührt, bis die Nitrosoverbindung verschwunden ist und die Lösung eine tiefblaue Färbung angenommen hat. Alsdann wird am Rückflusskühler erwärmt, bis die Farbe der Lösung in ein reines, lebhaftes Roth umgeschlagen ist, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in heissem Wasser aufgenommen und die heisse Lösung mit Kochsalzlösung versetzt. Beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff in kleinen Blättchen ab, die abgesaugt und gepresst werden. Der Farbstoff löst sich leicht in Wasser mit rother Farbe. Er färbt tannirte Baumwolle in lebhaften violettrothen Tönen an. — 24,8 k m-Amidoditolylamin (p-Tolyl-p-amido-o-toluidin) werden in 1 hl Sprit gelöst, zu der kalten Lösung allmählich 46 k Nitrosomethylbenzylanilinsulfosäure zugegeben und unter gelindem Erwärmen so lange gerührt, bis die Nitrosoverbindung verschwunden ist. Hierauf wird am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, bis der Umschlag von blau nach roth erfolgt ist. Der Sprit wird alsdann zum grössten Theil abdestillirt, der Rückstand mit Wasser und überschüssiger Sodalösung aufgekocht und der schwer lösliche Farbstoff abfiltrirt. Um ihn in eine leichter lösliche Form überzuführen, löst man ihn in etwa 20proc. Salzsäure und giesst die blaue Lösung in viel heisses Wasser; der Farbstoff scheidet sich krystallinisch aus; er ist in kochendem Wasser löslich und färbt Wolle in saurem Bade blaustichig roth. — Ganz analoge Farbstoffe entstehen, wenn man an Stelle der eben erwähnten Nitrosoverbindungen die Nitrosoverbindungen von anderen tertiären oder von secundären aromatischen Aminen zur Anwendung bringt. An Stelle des Alkohols kann man selbstverständlich andere Lösungs- oder Verdünnungsmittel, wie z. B. Eisessig, verdünnte Essigsäure, Phenol, Glycerin u. s. w., anwenden. In der nachfolgenden Tabelle sind die Färbeeigenschaften einiger so dargestellter Producte zusammengestellt.

Farbstoff aus:	färbt tannirte Baumwolle
Nitrosomonoäthylanilin und p-Tolyl-p-amido-o-toluidin . .	blaustichig roth
Nitrosomonomethyl-o-toluidin und p-Tolyl-p-amido-o-toluidin	roth
Nitrosodiphenylamin und Phenyl-p-amido-o-toluidin . . .	violett
Nitrosodimethylanilin und Phenyl-p-amido-o-toluidin . . .	violettroth
Nitrosodimethylanilin und p-Tolyl-p-amido-o-toluidin . . .	violettroth
Nitrosodiäthylanilin und Phenyl-p-amido-o-toluidin . . .	violettroth
Nitrosodiäthylanilin und p-Tolyl-p-amido-o-toluidin . . .	violettroth
Nitrosomethyldiphenylamin und Phenyl-p-amido-o-toluidin .	rothstichig violett
Nitrosomethyldiphenylamin und p-Tolyl-p-amido-o-toluidin .	rothstichig violett
Nitrosomethylbenzylanilinsulfosäure und Phenyl-p-amido-o-toluidin	färbt Wolle blaustichig roth
Nitrosomethyldiphenylaminsulfosäure und p-Tolyl-p-amido-o-toluidin	färbt Wolle blaustichig roth.

Zur Herstellung alkylirter Farbstoffe der Akridingruppe werden von der Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 79 703) 10 Th. Akridingelb (Pat. 52 324), 20 Th. Methylalkohol, 5 Th. rauchende Salpetersäure im Autoclaven 3 bis 4 Stunden

lang auf 180 bis 190° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der überschüssige Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, von geringen Mengen eines unlöslichen Stoffes abfiltrirt und die Lösung eingedampft. Der so erhaltene Farbstoff bildet ein braunrothes Pulver, ist in Wasser, im Gegensatz zum Akridingelb, sehr leicht löslich; die Lösung gelatinirt nicht; überschüssige Mineralsäuren bewirken in der Lösung keine Fällung. Tannirte Baumwolle wird kräftig orangegelb gefärbt in der Nuance von Phosphin. Ersetzt man in diesem Beispiel den Methylalkohol durch Aethylalkohol, so entsteht ein etwas gelberer Farbstoff, der im übrigen ganz analoge Eigenschaften besitzt wie das Methylderivat.

Blaue Farbstoffe erhält die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 81 110) mit Nitrosodialkylamidophenol. 6,9 k salzsaures Nitrosodiäthyl-m-amidophenol und 5 k krystallisirtes sulfanilsaures Natron werden in 10 *l* Essigsäure von 30 Proc. suspendirt und im Wasserbad 10 bis 12 Stunden bez. so lange erhitzt, bis eine Probe der Schmelze sich mit rein blauvioletter Farbe in Wasser löst. Man verdünnt dann mit 1 hl heissem Wasser, filtrirt, stumpft die Hauptmenge der Essigsäure durch Alkali ab und salzt aus. Der harzig abgeschiedene Farbstoff wird mit verdünnter Kochsalzlösung gewaschen, gepresst und getrocknet. An Stelle von Essigsäure kann auch Eisessig, Wasser, Glycerin u. s. w. verwendet werden, ebenso kann statt des Natronsalzes der Sulfanilsäure die freie Säure bei Gegenwart von Natriumacetat zur Farbstoffdarstellung dienen. — In gleicher Weise verfährt man zur Gewinnung der Farbstoffe aus o-Toluidin-m-sulfosäure oder Disulfanilsäure unter Verwendung einer 5 k sulfanilsaurem Natron äquivalenten Menge dieser Säuren bez. ihrer Salze.

Farbstoffe der Rosindulingruppe derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 79 564). Die Darstellung des B_2B_3-p-Dimethylphenylrosindulins erfolgt durch Condensation des Oxynaphtochinonanils mit o-Amidodi-p-tolylamin und kann entweder in essigsaurer Lösung (wie dies in Pat. 71 665 — J. 1893, 588 — beschrieben ist) oder in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Salzsäure geschehen; wegen der besseren Löslichkeit des o-Amidodi-p-tolylamins (Tolyl-o-toluylendiamins) in Alkohol ist dieser vorzuziehen. 10 k Tolyl-o-toluylendiamin werden z. B. gelöst in 200 k Alkohol unter Zusatz von 8 k Salzsäure (25 Proc. HCl enthaltend). In diese Lösung werden eingetragen 10 k Oxynaphtochinonanil. Die Mischung wird hierauf zum Kochen erhitzt, wobei das Oxynaphtochinonanil allmählich unter Bildung des Condensationsproductes in Lösung geht. Man lässt so lange kochen, bis der aus einer Probe der Lösung beim Versetzen mit Ammoniak sich in der Kälte ausscheidende Niederschlag nicht mehr an Gewicht zunimmt. Die rothe Lösung wird darauf mit Ammoniaklösung bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt; das beim Erkalten sich ausscheidende Condensationsproduct wird auf dem Filter gesammelt, abgepresst und zur Reinigung so lange mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, als noch Lösung mit rother Farbe eintritt. Die vereinigten Auszüge werden durch Kochsalz

oder überschüssige Salzsäure ausgefällt. Der in braunen bronzeglänzenden Nadeln sich abscheidende Körper stellt das Chlorhydrat des neuen Farbstoffes dar. Derselbe zeigt im wesentlichen die für das Phenylrosindulin charakteristischen Eigenschaften, so namentlich die grüne Farbe der Lösungen in concentrirter Schwefelsäure. — Ersetzt man in diesem Verfahren das Tolyl-o-toluylendiamin durch die entsprechende Menge von Phenyl-o-phenylendiamin und verfährt im übrigen wie angegeben, so erhält man das Phenylrosindulin des Pat. 45 370.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 79 954 hat sich gezeigt, dass gleichzeitig Sulfogruppen in das Farbmolecül eingeführt werden können. Condensirt man nämlich die von P. Fischer (Ber. 24, 3785) beschriebene Phenyl-o-phenylendiaminsulfosäure (o-Amidodiphenylamin-p-sulfosäure) mit Oxynaphtochinonanil, so erhält man eine durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete, bisher unbekannte, schwer lösliche Monosulfosäure des Phenylrosindulins, deren Sulfogruppe im Benzolrest des Naphtophenazins enthalten ist. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf dieselbe entsteht eine wasserlösliche, zum Färben geeignete Sulfosäure (als Isoazocarmin I bezeichnet), welche die starkbläuende Wirkung der Sulfogruppe der neuen Monosulfosäure erkennen lässt. — Wie das Oxynaphtochinonanil reagirt aber auch die Oxynaphtochinonanil-p-sulfosäure mit der obengenannten Phenyl-o-phenylendiaminsulfosäure, und es entsteht so direct ein wasserlöslicher Farbstoff (als Isoazocarmin II bezeichnet), welcher in der Nuance dem Isoazocarmin I sehr ähnlich ist, sich von demselben aber durch die Stellung der einen seiner Sulfogruppen unterscheidet, welche der Entstehung des Farbstoffes entsprechend sich in Parastellung zum Stickstoff des abspaltbaren Anilinrestes befindet, während im Isoazocarmin I diese Sulfogruppe im gleichen Kern in Metastellung steht. — 10,8 k o-Amidodiphenylamin-p-sulfosäure und 10 k β-Oxy-α-naphtochinonanil werden mit 2 hl Alkohol und 1 hl Wasser zum Kochen erhitzt. Indem das Oxynaphtochinonanil verschwindet, scheidet sich das Condensationsproduct als schweres, krystallinisches Pulver ab. Die Reaction ist beendet, wenn eine heisse, schwach alkalische Lösung einer Probe des Niederschlages, durch geringen Ueberschuss von Alkali vollständig ausgefällt, nicht mehr die gelbrothe Farbe der alkalischen Lösung des Oxynaphtochinonanils zeigt.

Nach dem ferneren Zusatzpat. Nr. 79 954 reagirt das Tolyl-o-toluylendiamin (o-Amidodi-p-tolylamin) mit Oxynaphtochinonanil im Sinne der Bildung eines Indulins. Das entstehende Product ist ein Homologes des Phenylrosindulins und kann als $B_2 B_3$-p-Dimethylphenylrosindulin bezeichnet werden; ebenso entsteht durch Condensation von Oxynaphtochinonanil mit Phenyl-o-phenylendiamin das Phenylrosindulin. Ersetzt man bei erstgenannter Reaction das Oxynaphtochinonanil durch Oxynaphtochinon-o-toluid, so entsteht ein entsprechendes Tolylderivat: das $B_2 B_3$-p-Dimethyl-o-tolylrosindulin. Die Einführung der o-Tolylgruppe an Stelle des Phenyls bewirkt eine bedeutende Verschiebung der Nuance nach Gelb, ganz wie

dies beim o-Tolylrosindulin gegenüber dem Phenylrosindulin der Fall ist (Pat. 65 894). Verwendet man zur Condensation mit Tolyl-o-toluylendiamin das Oxynaphtochinon-α-naphtalid, so erhält man einen Farbstoff: das B_2 B_3-p-Dimethyl-α-naphtylrosindulin, welches noch gelbere Nuance als der o-Tolylfarbstoff zeigt, während Oxynaphtochinon-β-naphtalid mit dem obigen Diamin im Gegensatz hierzu einen Farbstoff: das B_2 B_3-p-Dimethyl-β-naphtylrosindulin liefert, welches wesentlich blauer färbt als das Dimethylphenylrosindulin.

Am Azinstickstoff alkylirtes Indulin erhält die *Badische Anilin- und Sodafabrik* (D.R.P. Nr. 79 539), indem sie Eurhodin mit Jodmethyl behandelt, wobei zunächst Gemenge von Jodhydraten des α-Methyleurhodins, des $\alpha\beta$-Dimethyleurhodins und des unveränderten Eurhodins sich bilden, welche, nachdem sie wiederum in Base übergeführt sind, von neuem der Einwirkung des Halogenalkyls unterworfen, schliesslich in $\alpha\beta$-Dimethyleurhodin übergehen.

Am Azinstickstoff alkylirtes Indulin der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* (D. R. P. Nr. 79 540 als Zusatz zu Pat. 66 361). 17,3 Th. β-Oxy-α-naphtochinonimid, 13,6 Th. Monomethyl-o-toluylendiamin, 100 Th. Eisessig werden im kochenden Wasserbade so lange erhitzt, bis eine Probe der entstandenen essigsauren Lösung, in der nachfolgend beschriebenen Weise aufgearbeitet, keine Zunahme an β-Methyleurhodin mehr zeigt. Zur Isolirung des β-Methyleurhodins wird die Schmelze so lange mit sehr verdünnter Salzsäure ausgekocht, als noch Lösung eintritt. Die vereinigten und filtrirten Lösungen werden mit Natronlauge gefällt, der aus braunen Flocken bestehende Niederschlag, welcher das β-Methyleurhodin enthält, wird abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung wird filtrirt und mit Kochsalz gefällt. Das in rothen Flocken ausfallende β-Methyleurhodinchlorhydrat wird abfiltrirt und abgepresst. Zur vollständigen Reinigung löst man nochmals in Wasser auf und fällt aus der rothen Lösung durch Zusatz von so viel Ammoniakwasser, dass deutliche alkalische Reaction eintritt, verunreinigende Bestandtheile aus. Die filtrirte rothe Lösung enthält das nur durch Ueberschuss von Ammoniakwasser ausfallende Methyleurhodinchlorhydrat, welches aus der Lösung durch Kochsalz in krystallisirtem Zustand gefällt wird. Nach dem Filtriren, Pressen und Trocknen stellt das β-Methyleurhodinchlorhydrat ein rothes krystallinisches Pulver dar, welches in warmem Wasser leicht mit rother Farbe löslich ist.

Nach dem ferneren Zusatzpat. 79 960 werden 14 Th. α-Naphtylamin, 10 Th. α-Naphtylaminchlorhydrat, 16 Th. Nitromethyltoluidin $C_6H_3\overset{1}{CH_3}\overset{3}{NO_2}\overset{4}{NHCH_3}$ und 5 Th. Chlorzink gemischt und etwa 4 Stunden auf 170 bis 180° bez. so lange erhitzt, bis die von Zeit zu Zeit gezogenen Proben eine weitere Abnahme an dem mit gelber Farbe in Aether löslichen Nitrokörper nicht mehr erkennen lassen. Die Schmelze wird mit 1proc. Salzsäure ausgekocht, filtrirt und aus dem kalten Filtrat das

β-Methyleurhodin mit Kochsalzlösung gefällt. Nach dem Abfiltriren der Mutterlauge presst man den Rückstand. Um denselben von beigemengtem Eurhodin, welches durch Abspalten der Alkylgruppe mit entstanden ist, zu trennen, löst man den Presskuchen durch Anrühren mit kaltem und Zufügen von heissem Wasser, filtrirt und übersättigt nach dem Erkalten schwach mit Ammoniak. Nach halbstündigem Rühren wird filtrirt und mit heissem Wasser nachgewaschen. Auf dem Filter befindet sich das Eurhodin, im ammoniakalischen Filtrat das β-Methyleurhodin, welches durch Fällung mit Kochsalzlösung als Chlorhydrat gewonnen wird. — Ersetzt man in diesem Verfahren das Nitromethyltoluidin durch die äquivalente Menge Nitroäthyltoluidin, wobei es sich empfiehlt, die Schmelze mit $^1/_4$proc. Salzsäure auszukochen und die Fällung des Farbstoffes mit Chlorzinklösung vorzunehmen, so erhält man das β-Aethyleurhodinchlorhydrat; dasselbe steht in der Nuance dem β-Methyleurhodin nahe, es unterscheidet sich von demselben durch grössere Löslichkeit.

Nach dem weiteren Zusatzpat. 79972 erhält man bei Ersatz der in Pat. 71 665 beschriebenen Condensation von Oxynaphtochinonanil mit Monomethyl-o-toluylendiamin, das letztere durch andere monoalkylirte o-Diamine wie das Monoäthyl-o-toluylendiamin oder die entsprechenden Alkylderivate des o-Phenylendiamins, die entsprechenden Homologen des Indulins $C_{24}H_{19}N_3$. Das so aus Monoäthyl-o-toluylendiamin entstehende α-Phenyl-β-äthyleurhodin ist von dem Indulin $C_{24}H_{19}N_3$, dem α-Phenyl-β-methyleurhodin der Patentschrift 66 361, durch eine etwas blauere Nuance unterschieden, in gleichem Sinne unterscheidet sich das aus Monoäthyl-o-phenylendiamin entstehende niedere Homologe des α-Phenyl-β-äthyleurhodins von dem α-Phenyl-β-methyleurhodin, dem Indulin $C_{23}H_{17}N_3$ der Patentschrift 71 666.

Zur Herstellung indulinartiger Farbstoffe werden von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 79410) 20 k Tetraamidodiphenylparazophenylen (Ber. deutsch. 27, 480), 40 k Anilin und 8 k salzsaures Anilin zusammen im Oelbade erhitzt. Bei 100° erstarrt die Masse zunächst zu einem Brei grünschimmernder Krystallblättchen; beim allmählichen Steigern der Temperatur tritt wieder Lösung ein unter gleichzeitiger Indulinbildung. Man geht mit der Temperatur langsam auf 170 bis 180° und hält auf dieser Höhe etwa 4 Stunden bez. bis die gewünschte Nuance erreicht ist. Nach dem Erkalten gibt man die Schmelze in Wasser, macht alkalisch und treibt das überschüssige Anilin mittels Wasserdampf ab. Die zurückbleibende Farbbase löst sich nicht völlig in verdünnten Mineralsäuren, dagegen sehr leicht in Essigsäure. Diese letztere Eigenschaft macht den Farbstoff für die Verwendung im Zeugdruck ganz besonders geeignet; er erzeugt auf Baumwolle unter Anwendung von Tanninbeizen indigoblaue Töne.

Zur Herstellung eines Farbstoffes der Indulinreihe werden von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation

(D. R. P. Nr. 83101) 10 k p-Phenylendiamin mit 10 k salzsaurem Amidobenzolazo-α-naphtylamin innig gemengt und im Oelbade unter Umrühren auf 170° erhitzt. Man unterbricht die Operation, sobald die Schmelze eine zähe Consistenz annimmt, die Ammoniakentwickelung nahezu aufhört und eine Probe der Schmelze, in angesäuertem Wasser gelöst und auf Papier gegossen, eine reinblaue Farbe zeigt. Die erkaltete dunkel kupferglänzende Schmelze wird gepulvert und wiederholt mit heissem, mit Salzsäure schwach angesäuertem Wasser extrahirt. — Der Farbstoff ist in schwach angesäuertem Wasser mit tiefblauer Farbe löslich und löst sich mit gleicher Farbe in Alkohol. Aus der wässerigen Lösung wird durch Zusatz von fixen Alkalien die Farbbase als dunkelblauer Niederschlag gefällt; dieselbe ist mässig löslich in Benzol mit violettrother, in Alkohol mit violetter Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit grüner Farbe auf, die beim Verdünnen mit Wasser zuerst in Blau und dann in Violett übergeht. Der Farbstoff färbt tanningebeizte Baumwolle blauviolett, eignet sich aber in hervorragender Weise zur Verwendung im Druck; er erzeugt beim Aufdrucken mit Stärke-Tanninverdickung äusserst kräftige dunkelblaue bis schwarzblaue Töne, welche der Einwirkung von Säure, Alkalien, Luft und Licht sehr gut widerstehen. (Vgl. Z. angew. 1895, 580.)

Indulinartige Farbstoffe derselben Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 84337). 19,2 k salzsaures Nitrosodimethylanilin werden in etwa 750 *l* Spiritus suspendirt. Die Mischung wird unter Rühren allmählich mit 20 k Zinkstaub und 55 k Salzsäure von 20° B. versetzt. Nach beendeter Reduction werden zu der so erhaltenen alkoholischen Lösung von p-Amidodimethylanilin 17 k Diphenylamin und weitere 4 k Salzsäure hinzugefügt und in der Kälte eine Lösung von 20 k krystallisirtem Natriumbichromat in 1 hl Wasser zugegeben. Die erhaltene grüne Reactionsmischung wird noch eine Stunde gerührt, dann bis auf etwa 70° erwärmt und mit einer concentrirten Lösung von 19 k salzsaurem Anilin und 4 k Salzsäure von 20° B. vermischt. In die Mischung lässt man langsam eine Lösung von 20 k Natriumbichromat in 150 *l* Wasser einfliessen. Das erhaltene blaue Reactionsproduct wird in das gleiche Volumen Wasser eingetragen, mit Kochsalz gefällt und das abgeschiedene Gemenge von Farbstoff und Chromoxyd abfiltrirt. Die Presskuchen werden mit Wasser ausgekocht und aus dem Filtrat der Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt. Der Farbstoff ist in Wasser leicht löslich und färbt tannirte Baumwolle schön blauviolett; er ist beständig gegen Alkalien und Säuren und von beträchtlicher Lichtechtheit.

Indulinartige Farbstoffe von Glenck & Cp. (D. R. P. Nr. 79983). Eine Mischung von 168 k m-Dinitrobenzol, 130 k salzsaurem Anilin und 186 k Anilinöl wird in einem mit Rührwerk und Kühlrohr versehenen emaillirten Kessel zunächst 4 Stunden lang mit aufsteigendem Kühler auf 170 bis 180° erhitzt, danach weitere 4 Stunden auf 190 bis 195°, wobei, nach Abwärtsrichten des Kühlers, mit dem

gebildeten Wasser abdestillirendes überschüssiges Anilin in einer Vorlage aufgefangen wird. Im Kessel verbleibt eine spröde, metallisch glänzende schwarze Schmelze, welche in Alkohol schwer, in Wasser unlöslich ist. Dieselbe wird gepulvert und durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von sehr wenig unverändert gebliebenem Dinitrobenzol und dem Rest des überschüssigen Anilins befreit. Sie kann entweder durch Verschmelzen mit Diaminen oder durch Sulfiren in wasserlöslichen Zustand übergeführt werden. — 50 k des ausgewaschenen und wieder getrockneten Condensationsproductes werden mit 40 k p-Phenylendiamin und 4 k Benzoësäure gemischt und in einem Kessel mit Rührer 3 Stunden lang auf 180 bis 185° erhitzt. Der erhaltene Farbstoff ist bis auf einen geringen Rückstand in verdünnter Salzsäure löslich und kann aus der salzsauren Lösung entweder durch Kochsalz als Chlorhydrat oder durch Soda als Farbbase abgeschieden werden. Schon 3 Proc. des Farbsalzes erzeugen auf ungebeizter und ungebleichter Baumwolle eine nahezu schwarze Ausfärbung, welche durch nachträgliches Chromiren noch intensiver wird. (Vgl. Z. angew. 1895, 180.)

Indulinartige Farbstoffe. Nach W. Brauns (D. R. P. Nr. 84 294) werden 54 k salzsaures p-Phenylendiamin mit 23 k Trinitrophenol und 70 k p-Phenylendiamin unter Zusatz von 25 *l* Glycerin in einem gusseisernen Kessel zusammen geschmolzen und auf 120 bis 140° erhitzt. Bei 120° beginnt die Reaction unter starkem Schäumen, verursacht durch Austritt von Wasser und Ammoniak. Um ein Ueberschäumen zu verhindern, mässigt man die Temperatur einige Zeit. Hat man nicht mehr zu befürchten, dass die Masse übertritt, so erhitzt man weiter bis auf 140°. Die Schmelze wird zuerst roth und geht nach und nach in violett bis blau über. Nach Verlauf von 4 Stunden ist die Reaction beendet, was an dem Aufhören der Ammoniakentwickelung zu erkennen ist. Die fertige Schmelze wird in Wasser gegossen, mit Salzsäure angesäuert und durch Kochen gelöst. Die Lösung wird filtrirt, der Farbstoff durch Kochsalz ausgefällt und durch Filtriren gewonnen. Durch Ziehen von Proben kann man sich leicht von der Löslichkeit des entstandenen Farbstoffes und seiner Nuance überzeugen. Die Nuance wird um so blauer, je länger man auf 140° hält. Der getrocknete Farbstoff stellt ein leichtes schwarzes Pulver dar, das sich in Wasser sehr leicht mit violetter Farbe löst, in Alkohol ist es nur schwer löslich. Die wässerige Lösung wird durch Zusatz von Säure blauer, durch Natronlauge roth; letztere fällt die Farbbase als schwarzes Pulver aus. Chromsaures Kali fällt den Farbstoff als schwarzes Pulver. Die p-Phenylendiaminbase lässt sich durch 100 k Anilin ersetzen, ebenso durch das gleiche Gewicht m-Phenylendiamin. Ausserdem kann man das salzsaure p-Phenylendiamin durch salzsaures m-Phenylendiamin ersetzen.

Nigrosinartige Farbstoffe erhält derselbe (D. R. P. Nr. 84 293) aus Trinitrophenol und aromatische Monamiden.

Basische Farbstoffe erhalten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 84 064) aus m-Oxyphenyl-p-amido-o-

toluidin. In die warme Lösung von 21,4 k m-Oxyphenyl-p-amido-o-toluidin in Alkohol werden unter beständigem Rühren 28 k Nitrosodimethylanilinchlorhydrat allmählich eingetragen. Unter Rühren wird so lange gelinde erwärmt, bis die Nitroverbindung verschwunden und die intermediäre blaue Farbe der Schmelze in eine rein fuchsinrothe umgeschlagen ist. Beim Erkalten der Schmelze krystallisirt der Farbstoff aus. Er wird abgepresst, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Er ist in Wasser leicht löslich mit fuchsinrother Farbe und färbt tannirte Baumwolle in lebhaften violettrothen Tönen an. Die Färbungen sind alkali- und lichtecht. — 21,4 k m-Oxyphenyl-p-amido-o-toluidin werden in Alkohol gelöst. Unter beständigem Rühren trägt man in diese Lösung 35 k Nitrosodiphenylaminchlorhydrat allmählich ein und erwärmt unter Rühren so lange gelinde, bis die Nitroverbindung verschwunden ist und die Schmelze eine violettrothe Farbe angenommen hat. Beim Erkalten krystallisirt der Farbstoff aus. Er löst sich ziemlich schwer in Wasser mit violettrother Farbe und erzeugt auf tannirter Baumwolle ein alkali- und lichtechtes Violett. — Ganz analoge Farbstoffe werden erhalten, wenn man in obigen Beispielen an Stelle der dort genannten Nitrosoverbindungen die Nitrosoverbindungen von anderen tertiären oder secundären Aminen bez. substituirten Aminen zur Awendung bringt. Man erhält z. B. bei Verwendung von:

Nitrosodiäthylanilin ein Rothviolett,
Nitrosomonoäthylanilin ein blaustichiges Roth,
Nitrosomonomethyl-o-toluidin ein blaustichiges Roth,
Nitrosoäthyldiphenylamin ein rothstichiges Violett.

Als Lösungs- bez. Verdünnungsmittel können an Stelle von Alkohol auch Eisessig, Glycerin u. dgl. verwendet werden. (Vgl. Z. angew. 1895, 676).

Farbstoffe aus Oxazinen und alkylirten Amidobenzhydrolen derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 80282). In der Patentschrift 68381 (J. 1893, 592) wurden basische Farbstoffe beschrieben, welche durch Condensation von alkylirten Amidohydrolen mit Farbstoffen der Oxazinreihe, speciell mit Neublau (den Farbstoffen aus Nitrosodialkylanilin und β-Naphtol) erhalten wurden. Dieselben erzeugen auf tannirter Baumwolle blaue, sehr licht- und alkaliechte Töne und lassen sich durch Oxydation in ähnliche, aber etwas intensiver färbende Producte überführen. Auch andere Farbstoffe der Oxazinreihe lassen sich verwenden, so die Einwirkungsproducte von Nitrosodialkylanilin auf die Oxy-β-naphtole: $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin, $\beta_1\beta_3$-Dioxynapthtalin, $\beta_1\alpha_2$-Dioxynaphtalin, $\beta_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin. Ferner kann man auf die aus den Nitrosoverbindungen des Monomethyl- oder -äthylanilins, Monobenzylanilins, Monomethyl-, -äthyl- oder -benzyl-o-toluidins, Dimethyl- oder Diäthyl-o-toluidins, Methylbenzylanilins, Aethylbenzylanilins, Dibenzylanilins, Methylbenzyl-o-toluidins, Aethylbenzyl-o-toluidins, Dibenzyl-o-toluidins, Diphenylamins, Methyl-, Aethyl- oder Benzyl-Diphenylamins und β-Naphtol oder den erwähnten Dioxynaphtalinen resultirenden

Oxazine dem Verfahren des Haupt-Patentes unterwerfen. Diese Oxazine sind zum Theil noch unbekannt und werden in analoger Weise dargestellt wie das Neublau. Die Nitrosoverbindungen der betreffenden secundären oder tertiären Amine werden mit β-Naphtol oder den Dioxynaphtalinen in einem geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittel erhitzt und dann am besten in Form ihrer Chlorzinkdoppelsalze abgeschieden. Das Verfahren zur Condensation dieser Oxazine mit den alkylirten Amidobenzhydrolen ist ganz dasjenige des Hauptpatentes. Auch hier kann man in alkoholischer, essigsaurer oder wässeriger Lösung arbeiten.

Blaue basische Farbstoffe. Nach Leonhardt & Cp. (D. R. P. Nr. 82 233) werden 2,5 k salzsaures Nitrosodiäthylanilin mit 1 k m-Amidokresol und 5 *l* Spiritus vorsichtig und unter Vermeidung einer zu heftigen Reaction unter Rückfluss erwärmt. Nach Beendigung der Farbstoffbildung wird mit 50 *l* heissem Wasser verdünnt; Verunreinigungen werden durch Zusatz von etwa 0,4 k Soda entfernt und der Farbstoff aus dem Filtrat durch Kochsalz und Chlorzink und etwas Salzsäure gefällt (vgl. J. 1892, 502). — 8 k Naphtochinondichlorimid werden mit 4 k m-Amidokresol und 50 *l* Methylalkohol unter Rückfluss bis zur völligen Lösung und Aufhören der Reaction erwärmt. Man verdünnt mit heissem Wasser, reinigt mit Natriumacetat und fällt den Farbstoff zweckmässig als Chlorzinkdoppelsalz. — 6 k m-Amidokresol werden mit 20 k salzsaurem Benzolazodimethylanilin, 30 *l* Spiritus und 5 *l* Salzsäure (30proc.) unter Rückfluss längere Zeit erwärmt, bis die ursprünglich rothe Lösung blau geworden und der Azokörper verschwunden ist. Man verdünnt mit heissem Wasser, reinigt mit etwa 5 k Soda und fällt aus dem Filtrat den Farbstoff aus. — 6 k m-Amidokresol, 10 k salzsaures p-Toluylendiamin und 20 k essigsaures Natron werden in 5 hl Wasser heiss gelöst und durch allmählichen Zusatz von ungefähr 140 *l* Eisenchloridlösung von 15 Proc. oxydirt. Nach dem Erkalten wird filtrirt und der Farbstoff aus dem Filtrat als Chlorzinkdoppelsalz gefällt. (Vgl. Z. angew. 1895, 549.)

Dinitrosostilbendisulfosäure. Nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 79 241) werden z. B. 10 k p-nitrotoluolsulfosaures Natron in 50 k einer auf 80° erwärmten Natronlauge von 17° B. unter Umrühren eingetragen. Die Masse färbt sich sofort tief dunkel und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem dicken Brei. Derselbe wird in 100 *l* Wasser gegossen, der ausgeschiedene Farbstoff abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle im Kochsalzbade rothgelb an; die Nuance ist gelbstichiger und klarer als die von Sonnengelb oder Mikadogelb.

Zur Darstellung eines gelben basischen Farbstoffes werden von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 81 509) 10 k Thiobase (aus Benzidin mit p-Toluidin und Schwefel, Pat. 78 162, J. 1894, 605), 7 k Salzsäure von 20° B. und 15 k Methylalkohol im Autoclaven etwa 15 Stunden lang auf 170° erhitzt. Die braune, zum Theil krystallinische Reactionsmasse

wird in angesäuertem heissen Wasser gelöst; aus der erforderlichenfalls vorher filtrirten Lösung fällt man den Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz aus; zur Reinigung kann man das so erhaltene Rohproduct nochmals in schwach angesäuertem Wasser aufnehmen und mit Salz wieder ausfällen. Auf Zusatz von Natronlauge zu den Lösungen des Farbstoffs fällt die Farbbase als brauner Niederschlag aus; die Base ist nahezu unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol oder Alkohol; die Lösung der Base in concentrirter reiner Schwefelsäure ist nahezu ungefärbt; beim Verdünnen mit Wasser nimmt sie eine gelbe Farbe an. Die alkoholische Lösung der Base fluorescirt blaugrün. Der Farbstoff erzeugt auf tanningebeizter Baumwolle ein Gelb von der Nuance des Auramins, welches sich durch Licht- und Waschechtheit auszeichnet; mit ähnlicher Nuance lässt er sich direct auf Wolle fixiren.

Blaue beizenfärbende Thiazinfarbstoffe. Nach Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 83 269) entstehen werthvolle Farbstoffe, wenn man die aus β-Naphtochinon oder dessen Sulfosäuren und Dialkyl-p-phenylendiamin entstehenden Condensationsproducte mit rauchender Schwefelsäure bei Gegenwart von Schwefel behandelt. Die Farbstoffe sind durch ihre reinblaue Nuance ausgezeichnet; sie besitzen überdies die Fähigkeit, mit Metalloxyden Lacke zu bilden, die beständig gegen Licht, Säuren und Alkalien sind; diese Eigenschaften gestatten die ausgedehnte Verwendung dieser Farbstoffe zum Färben und Drucken von Wolle sowie von Baumwolle. 13,6 k Dimethyl-p-phenylendiamin (als Monochlorhydrat) werden in etwa 1 hl Wasser gelöst; unter gutem Umrühren fügt man 27,6 k $\alpha_1\beta_1$-naphtochinon-β_3-monosulfosaures Kalium zu. Hierauf wird mit Soda alkalisch gemacht und in die Lösung unter Erwärmen Luft eingeleitet. Das Condensationsproduct scheidet sich zum Theil sofort aus und kann durch Aussalzen vollständig abgeschieden werden. Man filtrirt dasselbe ab, presst gut und trocknet. Das so erhaltene Condensationsproduct stellt ein blaues Pulver dar, welches in Wasser mit grauvioletter Farbe ziemlich leicht löslich ist. Die Farbe dieser Lösung wird durch Zusatz von Alkalien nicht verändert; Mineralsäuren, aber nicht organische Säuren, bewirken einen Farbenumschlag nach gelb. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Condensationsproduct mit braungelber Farbe auf; mit Wolle erzeugt es im sauren Bade oder mit Hilfe von Chrombeize graue Töne. — Zur Ueberführung dieses Condensationsproductes in den Farbstoff löst man 25 k des ersteren in 200 k rauchender Schwefelsäure von etwa 23 Proc. Anhydridgehalt und setzt zu dieser Lösung allmählich 20 k Schwefelblumen zu. Das Gemisch wird nun so lange im Wasserbad erhitzt, bis die Lösung eine rein grüne Farbe angenommen hat, was in der Regel nach 2 bis 3 Stunden der Fall ist. Die erkaltete Reactionsmasse giesst man in 5 hl Eiswasser, wobei sich der Farbstoff, gemengt mit Schwefel, ausscheidet. Man trennt den Niederschlag von den Mutterlaugen durch Filtriren, nimmt denselben in heissem Wasser auf, filtrirt diese Farbstofflösung vom Schwefel ab und schlägt den Farbstoff

mittelst Kochsalz nieder. Er bildet nach dem Trocknen ein bronzeglänzendes Pulver und färbt metallgebeizte Wolle und Baumwolle in schönen blauen Tönen an.

Nach dem Zusatzpat. 83 970 kann man das β-Naphtochinon bez. dessen Sulfosäuren ersetzen durch ihre Oxyderivate. Solche Oxyderivate kann man beispielsweise erhalten durch Nitrosiren gewisser Dioxynaphtaline, Behandeln der Nitrosoverbindung mittels Alkalibisulfit und Oxydation der entstandenen Amidodioxynaphtalinsulfosäuren zu Oxynaphtochinonsulfosäuren.

Beizenfärbende Thiazinfarbstoffe derselben Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 83 967). Entsprechend Pat. 83 269 lassen sich auch Dialkyl-p-diaminsulfosäuren anwenden, bei denen die Sulfogruppe eine solche Stellung einnimmt, dass die Reaction in dem angegebenen Sinne erfolgen kann. Brauchbare Resultate wurden zunächst erhalten bei Anwendung derjenigen p-Diaminsulfosäuren, welche sulfurirte Benzylgruppen enthalten. — Die durch Nitrosiren und Reduciren von 19,1 k Sulfobenzyläthylanilin erhaltene Lösung der entsprechenden p-Diaminsulfosäure lässt man in eine Lösung von 35,6 k des Kaliumsalzes der Naphtochinondisulfosäure einfliessen, die entsteht, wenn man die Nitrosoverbindung der Schäffer'schen Säure durch aufeinander folgende Behandlung mit Bisulfitlösung und concentrirter Salzsäure in die entsprechende Amidonaphtoldisulfosäure überführt und diese durch geeignete Oxydationsmittel in die Chinondisulfosäure umwandelt. Man fügt nun 12 k Soda hinzu. Die Reaction vollzieht sich unter Abspaltung von schwefliger Säure, weshalb man vortheilhaft die reducirende Wirkung durch geeignete Oxydationsmittel (z. B. Einleiten von Luft) aufhebt. Kochsalz fällt das Condensationsproduct als blaues Pulver aus; dasselbe löst sich in Wasser mit violetter Farhe, die durch Mineralsäure in ein braunes Orange umschlägt. — 20 k des so hergestellten Condensationsproductes werden mit 6 k Schwefelblumen innig gemengt und das Gemenge in 160 k rauchende Schwefelsäure von 23 Proc. Anhydridgehalt bei 10 bis 20° eingetragen. Die Mischung wird darauf so lange bei 30 bis 40° erhitzt, bis eine Probe keine Zunahme der Farbstoffbildung mehr erkennen lässt. Darauf giesst man in etwa 500 *l* Wasser und filtrirt den ausgeschiedenen Farbstoff. Zur Reinigung wird er in Soda gelöst und mit Säure und Kochsalz ausgefällt. Nach dem Trocknen bildet er ein kupferglänzendes Pulver, das sich leicht in Wasser löst und ungebeizte oder gechromte Wolle in indigoblauen Tönen anfärbt. — Ersetzt man im vorgenannten Beispiel das Sulfobenzyläthylanilin durch die äquivalente Menge Sulfobenzyl-o-toluidin, so erhält man einen Farbstoff, welcher Wolle und gechromte Wolle in etwas rötheren Tönen anfärbt.

Beizenfärbende Thiazinfarbstoffe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 83 046). 27,5 Th. β-naphtochinonsulfosaures Kalium werden in der 50fachen Menge Wasser unter Zusatz von 36 Th. 33proc. Essigsäure gelöst. Hierauf wird eine concentrirte Lösung von 50 Th. Natriumthiosulfat und, nachdem die intensiv

gelbe Farbe der Lösung verschwunden ist, eine concentrirte Lösung von 32 Th. nitrosomethylbenzylanilinsulfosaurem Natrium zugefügt und zum Sieden erhitzt. Die Farbstoffbildung beginnt nach ganz kurzer Zeit unter Blaufärbung der Lösung, und bei fortgesetztem Kochen beobachtet man bald die Ausscheidung dunkelbronzeglänzender Krystalle des neuen Farbstoffes. Sobald keine Vermehrung derselben mehr eintritt, filtrirt man den Farbstoff ab, wäscht ihn mit etwas kaltem Wasser aus und trocknet ihn. Er ist alsdann für die Zwecke der Färberei genügend rein. — Er bildet in trockenem Zustande eine bronzefarbene Masse, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem, mit schön blauer Farbe, besonders auf Zusatz von etwas Essigsäure. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit gelbgrüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in blau übergeht, zugleich beginnt die Ausscheidung der freien Farbstoffsäure in blauen Flocken. Concentrirte Natronlauge scheidet aus der wässerigen Lösung das in überschüssiger Natronlauge sehr schwer lösliche Dinatriumsalz ab. Der Farbstoff färbt mit Fluorchrom vorgebeizte Wolle in rein blauen, lebhaften Tönen an. Die Färbungen zeichnen sich durch aussergewöhnliche Echtheit gegen Walke und Licht aus, stehen in keiner Weise den mit den bekannten Alizarinfarbstoffen erzielten Ausfärbungen nach und übertreffen die letzteren an Reinheit und Lebhaftigkeit des Tones sogar wesentlich. Auch für die Zwecke der Baumwoll- und Wolldruckerei ist der Farbstoff mit Vortheil zu verwenden. — Setzt man an Stelle der Nitrosomethylbenzylanilinsulfosäure die entsprechende Menge der Aethylverbindung, so erhält man einen von dem eben beschriebenen wenig verschiedenen Farbstoff. Der Farbstoff aus der Nitrosodibenzylanilindisulfosäure zeichnet sich naturgemäss durch wesentlich grössere Löslichkeit aus. Die Farbstoffe aus der Nitrosomonobenzylanilinsulfosäure, sowie aus der Nitrosodiphenylaminmonosulfosäure (welch letztere sich aus dem Nitrosamin der Diphenylaminmonosulfosäure durch Umlagern mit alkoholischer Salzsäure leicht gewinnen lässt) besitzen eine röthere Nuance. (Vgl. Z. angew. 1895, 579.)

Nach dem Zusatzpat. 84 232 löst man 27,5 Th. $\alpha_1 \beta_1$-naphtohydrochinon-α_2-sulfosaures Kalium in der 50fachen Menge Wasser unter Zusatz von 50 Th. Natriumthiosulfat, fügt eine concentrirte Lösung von 30 Th. nitrosomethylbenzylanilinsaurem Natrium, welche mit 36 Th. 33proc. Essigsäure angesäuert ist, hinzu und erhitzt zum Sieden, wobei die Farbstoffbildung in Kurzem beginnt. Sobald keine Vermehrung der sich bald ausscheidenden Krystalle mehr zu beobachten ist, filtrirt man dieselben ab und trocknet sie. Der so erhaltene Farbstoff ist identisch mit dem entsprechenden aus der $\alpha_1 \beta_1$-Naphtochinon-α_2-sulfosäure des Hauptpatentes. An Stelle des Nitrosomethylsulfobenzylanilins lassen sich mit gleichem Erfolge die Nitrosoverbindungen anderer tertiärer oder die secundären Amine verwenden.

Thiocatechine. Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques (D. R. P. Nr. 82 748) will acetylirte aromatische Diamine mit Schwefel erhitzen. — Man erhitzt

100 k Acetyl-p-phenylendiamin und 200 k Schwefel 3 Stunden hindurch auf 200 bis 250°. Es tritt bald eine heftige Reaction ein und es entweicht Schwefelwasserstoff. Sobald die Entwickelung aufhört, lässt man abkühlen. Der erhaltene Farbstoff ist in warmen Schwefelalkalien löslich und färbt in diesem Zustande Baumwolle direct braungelb. — Man erhitzt 100 k Diacetyldinitrobenzidin, 100 k trockenes Schwefelnatrium und 200 k Schwefel 3 bis 4 Stunden hindurch bis gegen 300°. Nach beendeter Reaction lässt man abkühlen und bringt den Farbstoff so, wie er ist, in den Handel. Er ist in Wasser leicht löslich und färbt Baumwolle gelb.

Thiobase. Nach A. Thauss (D. R. P. Nr. 80223) liefert p-Diamidodiphenylmethan mit Schwefel eine Thiobase, welche von ungebeizter Baumwolle fixirt wird und sich auf der Faser diazotiren und combiniren lässt. — Die Ausführung des Verfahrens geschieht zweckmässig in der Weise, dass 4 bis 5 Th. Diamin mit 1 Th. Schwefel im Oelbade und unter Anwendung eines Rührers 6 bis 8 Stunden auf Temperaturen von 140 bis 180° erhitzt werden. Wenn gegen Schluss der Reaction die Schwefelwasserstoffentwickelung nachgelassen hat, übergiesst man die erkaltete braunrothe Schmelze mit einer dem Gewicht des angewendeten Diamins etwa entsprechenden Menge verdünnter Salzsäure, bis die über dem ausgefällten Chlorhydrate stehende Flüssigkeit nur noch schwach gefärbt erscheint. Zur weiteren Reinigung wird dann das ausgeschiedene Salz einer abermaligen Fällung durch Salzsäure unterzogen. Vermittels Alkali erhält man die freie Base in Gestalt bräunlich gelber Flocken.

Farbstoffe aus Diäthyl-m-amidophenol von A. Thauss und O. Scherler (D. R. P. Nr. 79168). 2 Th. Diäthyl-m-amidophenol werden in der 6- bis 7fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst, dann 1 Th. m-Nitrobenzoësäure hinzugegeben und 4 bis 5 Stunden auf 175 bis 185° erwärmt. Sobald die Temperatur sich 170° nähert, macht sich der Eintritt der Farbstoffbildung durch eine intensive blauviolette Färbung der Lösung bemerkbar. Die Reaction verläuft glatt, ohne Gasentwickelung und Zersetzungserscheinungen. Nach dem Erkalten wird die tief blaue Schmelze in die 10- bis 20fache Menge Wasser gegossen und nach vorheriger Abstumpfung der Säure und Filtration der Farbstoff durch essigsaures Natron gefällt. Derselbe wird zur weiteren Reinigung nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst und wieder gefällt. Es stellt so, getrocknet, ein schwarzviolettes Pulver dar, welches in verdünnten Säuren und Alkohol mit tief violetter Farbe und stark gelbrother Fluorescenz löslich ist.

Zur Herstellung neuer Farbstoffe aus der Rhodaminreihe werden nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 79856) 15 k des spritlöslichen Condensationsproductes aus Fluoresceïnchlorid und o-Toluidin mit 8 k Bromäthyl und 9,5 k Natronlauge von 35° B. in 40 *l* Sprit (95proc.) in einem mit Rührwerk versehenen Autoclaven 10 Stunden auf 100 bis

120° erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Sprit wird der Bombeninhalt zerkleinert, mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und getrocknet. Zur Sulfurirung werden 10 k des wie oben angegeben äthylirten spritlöslichen Farbstoffes in 80 k Schwefelsäure von 66° B. eingetragen und so lange (etwa 4 Stunden) auf 40 bis 50° erwärmt, bis eine Probe in Soda löslich ist. Das Sulfurirungsgemisch wird in Wasser gegossen, die Sulfosäure abfiltrirt, ausgewaschen und in Soda gelöst. Aus dieser Lösung wird das Natronsalz durch Kochsalz gefällt, abgepresst und getrocknet. Statt concentrirter Schwefelsäure kann man auch Monohydrat oder Schwefelsäure, welche einige Procente Anhydrid enthält, zur Sulfurirung verwenden, und gelingt in diesem Falle dieselbe je nach dem Anhydridgehalt der Säure schon bei niedrigerer Temperatur und in kürzerer Zeit. (Vgl. Z. angew. 1895, 178.)

Nach dem Zusatzpat. 80 777 werden die betreffenden Stoffe 10 Stunden auf 100 bis 120° erhitzt. Nach Abdestilliren des Sprits wird der Bombeninhalt zerkleinert, mit schwacher Salzsäure ausgekocht, ausgewaschen und getrocknet. Zur Ueberführung in eine alkalilösliche Sulfosäure werden beispielsweise 10 k des äthylirten Productes mit 80 k Schwefelsäure von 66° B. oder schwach rauchender Säure bei 40 bis 50° so lange gerührt, bis eine Probe sich in Sodalösung glatt löst. Das Sulfurirungsgemisch wird alsdann in Wasser gegossen, die Sulfosäure abgegossen, ausgewaschen und mit Soda gelöst. Aus der Lösung wird das Natronsalz durch Kochsalz gefällt, abgepresst und getrocknet. Der Farbstoff bildet ein in Wasser mit kornblumenblauer Farbe leicht lösliches dunkelblaues, bei starkem Reiben kupferglänzendes Pulver. In Sprit ist er schwer löslich. Säuren scheiden aus der wässerigen Lösung die Sulfosäure in blauen Flocken ab. Er färbt Wolle blau.

Farbstoffe aus Fluoresceïnchlorid der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 81 056). Bei der Darstellung von Farbstoffen durch Condensation von Fluoresceïnchlorid mit Aminen lassen sich statt der freien Basen auch deren Salze, am besten die Chlorhydrate, mit Fluoresceïnchlorid zu Farbstoffen verschmelzen. Es werden z. B. 37 k Fluoresceïnchlorid mit 32 k salzsaurem Anilin gemischt und unter Rühren in einem bedeckten, mit Abzug versehenen Kessel erhitzt. Bei 180° etwa beginnt die Masse unter Salzsäureentwickelung teigig zu werden. Bei weiterem Erhitzen auf 220° entsteht eine homogene, flüssige Schmelze, welche Metallglanz annimmt. Man hält die Temperatur noch etwa 1 Stunde auf 220°. Die nach dem Erkalten spröde Schmelze wird gepulvert, mit Wasser und etwas Salzsäure ausgekocht, der Farbstoff abfiltrirt und getrocknet. Ganz analog werden die übrigen, in den Zusatzpatenten 49 057, 53 300, 63 844 beschriebenen Condensationsproducte aus Fluoresceïnchlorid bez. substituirten Fluoresceïnchloriden und den angeführten Basen dargestellt.

Farbstoffe der Rhodamingruppe erhält die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 81 042) mittels Chloral-

hydrat. 1 Th. fein gepulvertes Chloralhydrat wird mit 3 Th. gepulverten Diäthyl-m-amidophenols zusammengerieben. Die Mischung färbt sich innerhalb weniger Minuten schwach blauviolett, backt zusammen und zeigt Neigung, sich zu verflüssigen; dann erstarrt sie zu einer staubtrockenen, kaum gefärbten Masse, die aus einem Gemisch des vorerwähnten Condensationsproducts mit unverändertem überschüssigen Diäthyl-m-amidophenol besteht. Nach etwa einer Stunde wird die gepulverte Mischung auf flachen Platten oder Schalen, zweckmässig in einer Trockenkammer, etwa 3 Stunden auf 40 bis 50° und dann bei einer langsam von 50 bis 60° steigenden Temperatur weitere 3 Stunden erhitzt. Während dieses anfänglichen Erhitzens tritt das Zusammenschmelzen der Mischung unter schwacher Blauviolettfärbung ein, schliesslich erwärmt man nach 6 Stunden auf 60 bis 70°. Die Schmelze wird zunächst flüssiger und schliesslich fest, während sie sich oberflächlich blau und zuletzt grünblau färbt. Die so erhaltene glasartig spröde Masse wird nach dem Erkalten feingepulvert, in ihrem fünfzigfachen Gewicht kalten Wassers vertheilt und die sich ausscheidenden weissen, sich schnell bläulich färbenden Flocken der Leukobase durch vorsichtigen Zusatz einer verdünnten Säure in Lösung gebracht. Dann lässt man, gleichfalls in der Kälte unter starkem Rühren, eine verdünnte (z.B. 5proc.) Eisenchloridlösung einlaufen. Die Mischung färbt sich sofort intensiv grünblau. Die Oxydation der Leukobase ist beendigt, wenn in dem Filtrat einer ausgesalzenen und filtrirten Probe auf Zusatz von Eisenchlorid keine weitere Farbstoffbildung mehr wahrnehmbar ist. Um den blauen Farbstoff der weiteren Einwirkung des Oxydationsmittels zu entziehen, insbesondere aber, um seinen vorzeitigen Uebergang in den rothen Farbstoff möglichst zu vermeiden, ist es erforderlich, ihn in dem Maasse, wie er sich bildet, durch Zusatz eines Fällungsmittels ausser Lösung zu bringen. Wendet man zu diesem Zweck Kochsalz an, so scheidet sich der Farbstoff als ein kupferglänzender halbflüssiger Theer ab, von dem sich die Mutterlauge leicht durch Decantiren trennen lässt. In krystallisirter Form erhält man den blauen Farbstoff, wenn man als Fällungsmittel ein lösliches Nitrat anwendet und dieses der Lösung der Leukobase von vornherein zusetzt; der Farbstoff scheidet sich alsdann in feinen metallglänzenden grünen Nädelchen ab, die möglichst schnell abfiltrirt und zunächst mit verdünnter Salpeterlösung, schliesslich mit wenig reinem Wasser bis zur beginnenden Lösung gewaschen werden.

Zur Herstellung gelber bis brauner phosphinähnlicher Farbstoffe werden von derselben Fabrik (D.R.P.Nr. 82 989) 26 Th. Tetramethyldiamidobenzophenon, 18 Th. zweifachsalzsaures m-Phenylendiamin unter Rühren 4 bis 6 Stunden auf 130 bis 140° erhitzt. Die beim Erkalten erstarrte Schmelze behandelt man mit warmem Wasser, filtrirt die erhaltene Lösung des Auramins und fällt mit Kochsalz. Der ausgeschiedene Farbstoff wird abgepresst, getrocknet und pulverisirt. An Stelle des m-Phenylendiamins in diesem Verfahren kann die äquivalente Menge m-Toluylendiamin, an Stelle des Tetramethyldiamidobenzophenons

das Tetraäthyldiamidobenzophenon verwendet werden; in letzterem Fall ist ein Zusatz von Chlorzink zu der Schmelze von Vortheil. Die Auraminfarbstoffe sind braune, in Wasser mit orangegelber Farbe lösliche Pulver, welche tannirte Baumwolle lebhaft orangegelb färben. Sie zersetzen sich beim Erhitzen ihrer Lösungen, namentlich wenn freie Salzsäure zugegen ist, rasch in Keton und m-Diamin und sind in Folge dieser Unbeständigkeit wenig geeignet für die Anwendung in der Färberei und Druckerei. — Zum Zwecke der Ueberführung in die neuen phosphinähnlichen Farbstoffe kann die Isolirung und Reindarstellung der substituirten Auramine umgangen werden; man erhitzt einfach die das Auramin enthaltende Reactionsmasse mit oder ohne weiteren Zusatz von salzsaurem oder freiem m-Diamin und von Chlorzink einige Stunden auf 180 bis 205°. Gute Resultate hat namentlich die Anwendung der aus Keton mit einfachsalzsaurem m-Diamin oder mit einem Gemenge von zweifachsalzsaurem m-Diamin und m-Diaminbase erhaltenen Schmelze ergeben. — 100 Th. m-Amidophenyl- oder m-Amidotolylauraminchlorhydrat werden in einem emaillirten Rührkessel im Oelbad auf 190 bis 210° erhitzt. Nach etwa 5 Stunden ist die Umwandlung in den neuen Farbstoff beendet. Die anfänglich orangebraune Schmelze hat dann ein dunkles, grünlich metallisch glänzendes Aussehen angenommen und erstarrt beim Erkalten zu einer spröden Masse. Man löst dieselbe in einer heissen Mischung von 2000 Th. Wasser und 50 Th. Salzsäure 20° B., filtrirt und fällt mit Kochsalz und Chlorzink. Zur weiteren Reinigung löst man den gefällten Farbstoff in 1000 Th. heissem Wasser unter Zusatz von 200 Th. Salzsäure 20° B., zieht nach dem Erkalten die Lösung von einem als dunkles Harz ausgeschiedenen, in Salzsäure schwer löslichen Nebenproduct ab, neutralisirt die überschüssige Salzsäure mittels Natronlauge und fällt mit Kochsalz. Das Product wird schliesslich mit 50 Th. Salzsäure zusammengeschmolzen und zur Trockne verdampft.

Constitution der Farbbasen der Triphenylmethanreihe bespricht H. Weil (Ber. deutsch. 1895, 205).

Einfluss der Triphenylmethanfarbstoffe auf den Siedepunkt des Wassers. A. Haller und P. Th. Muller (C. r. 120, 410) haben Versuche über die Siedepunktserhöhung des Wassers durch darin gelöstes Krystallviolett, Parafuchsin und Rhodamin angestellt. Dieselben gingen von der Betrachtung aus, dass, wenn die Farbstoffe wirklich die ihnen von Fischer bez. von Nietzki zugeschriebene Constitution besässen, sie das Verhalten der Ammoniumchloride zeigen, d. h. dass sie in wässeriger Lösung Dissociation erleiden würden, was sich ja durch den Grad der Siedepunktserhöhung deutlich ausdrücken müsste; dass dagegen, wenn die Rosenstiehl'sche Formel zutreffend wäre, eine Dissociation nicht zu erwarten wäre, mithin die normale Siedepunktserhöhung eintreten müsste. Die bisherigen Versuche haben nun zu dem Ergebniss geführt, dass die Chlorhydrate der Amidotriphenylmethanfarbstoffe in wässeriger Lösung nicht dissociirt sind unter Bedingungen, unter welchen die Ammoniumchloride und

das salzsaure Nitrosodimethylanilin deutlich Dissociation erkennen lassen.

Fuchsine sind nach M. Prudhomme (Bull. chim. 11, 1188 u. 13, 581) Salze, nach A. Rosenstiehl (das. 13, 427 u. 431) Aether der Formel $(NH_2C_6H_4)_3:C.Cl$.

Chemie des Corallins und Fuchsins bespricht R. Zulkowski (Monat. Chem. 1895, 358). Die Beobachtung, dass verschiedene Farbstoffe oder sonstige organische Verbindungen, die Phenolcharakter besitzen, aus ihrer alkalischen Lösung durch Kohlensäure gefällt und dadurch leichter gereinigt werden können, hat Z. für Reinigung des Aurins, Rosols und ihrer Verwandten benutzt. — Corallin, aus reinem Phenol hergestellt, enthält ausser Aurin noch zwei andere Farbstoffe, welche unter einander anscheinend nicht verwandt sind, nämlich $C_{20}H_{16}O_4$ + aq (krystallinisch, zinnoberroth, dessen Reductionsproduct $C_{20}H_{18}O_4$ keilförmige Kryställchen darstellt) und $C_{22}H_{16}O_5$ (?) + aq, welches im Gegensatz zum Corallin und zum Farbstoff $C_{20}H_{16}O_4$ aus der alkalischen (carminrothen) Lösung nicht durch Kohlensäure, sondern durch Salzsäure gefällt und zu $C_{22}H_{18}O_5$ (farblose Nadeln) reducirt wird. In solchem, d. h. aus reinem Phenol bereitetem Corallin sind ausserdem noch zwei farblose isomere Stoffe $C_{19}H_{14}O_4$, d. i. α- und β-Aurinoxyd enthalten: ersteres, $C_{19}H_{14}O_4$ + 2aq, bildet Tafeln, letzteres ist ein krystallinisches Pulver; beide werden durch Zinkstaub in saurer wie alkalischer Lösung nicht reducirt und liefern je ein Diacetat, $C_{23}H_{18}O_6$, in Prismen bez. Warzen. — Corallin, welches aus Phenol und o-Kresol bereitet ist, oder das Handelsproduct, welches aus minder reinem, kresolhaltigem Phenol hergestellt ist, enthält ausser den vorhin genannten Stoffen noch andere, nämlich $C_{24}H_{20}O_4$ (Rosol), $C_{22}H_{18}O_4$, $C_{20}H_{16}O_5$, $C_{20}H_{10}O_5$; das Rosol, $C_{24}H_{20}O_4$, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, wird zu Leukorosol, $C_{24}H_{22}O_4$ (farblose Prismen oder Rhomben) reducirt und gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Oxydationsproduct $C_{24}H_{22}O_7$ (Krystallkörner); das Leukorosol liefert mit Essigsäureanhydrid in der Kälte Leukaurin, in der Wärme anscheinend das Triacetylproduct des Körpers $C_{19}H_{16}O_4$, welches Herzig und Smoluchowsky (Ber. 27, Ref. 301) aus Aurin bereitet haben; somit scheint Rosol ein Aurinabkömmling zu sein. — Die Verbindung $C_{22}H_{18}O_4$ tritt in grünen Krystallkörnchen auf und krystallisirt mit $1H_2O$. — Der Körper $C_{20}H_{16}O_5$ bildet stahlblaue Nadeln und krystallisirt mit $2^1/_2H_2O$. — Die Verbindung $C_{20}H_{16}O_4$ bildet undeutliche, tiefgrün metallglänzende Krystalle und krystallisirt mit $1H_2O$. — Bei der Diazotirung des Rosanilins haben Graebe und Caro bekanntlich Rosolsäure, $C_{20}H_{16}O_3$, erhalten. Z. hat jetzt die Diazotirung mit parafreiem Rosanilin vorgenommen.

Constitution des Fluoresceïns bespricht C. Graebe (Ber. deutsch. 1895, 28), R. Nietzki und P. Schröter (das. S. 44), R. Heller (das. S. 312), O. Fischer und E. Hepp (das. S. 396) und R. Meyer (das. S. 428).

Indulingruppe, besonders die Bezolinduline untersuchten sehr eingehend O. Fischer und E. Hepp (Lieb. Ann. 286, 187).

Beziehungen der Induline zu den Safraninen besprechen O. Fischer und E. Hepp (Ber. deutsch. 1895, 2283). Nachgewiesen ist, dass die Mauveïne, Indazine, Rosinduline, Naphtylroth und -blau, sowie die Magdalarothfarbstoffe alle derselben Klasse von Farbstoffen angehören. Da die Mauveïne phenylirte Safranine sind, so ist die Zugehörigkeit des Phenosafranins und seiner Abkömmlinge zu dieser Gruppe ebenfalls anzunehmen.

Constitution der Safranine besprechen G. F. Jaubert (Ber. deutsch. 1895, 270 u. 508), desgl. die Beziehungen der Safranine zu den Mauveïnen und Indulinen.

Constitution der Safranine und Fluorindine bespricht R. Nietzki (Ber. deutsch. 1895, 1354), — O. Fischer und E. Hepp (das. S. 293) die Fluorindine, — F. Kehrmann (das. S. 1543) die Constitution der Fluorindine.

Diphenylnaphtylmethan-Farbstoffsulfosäuren der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 80 510). 10 k der nach Pat. 76 073 (J. 1894, 656) aus α-Naphtylamin-o-monosulfosäure und Tetramethyldiamidobenzhydrol erhaltenen Leukoverbindung werden in 40 k rauchende Schwefelsäure (34 Proc. Anhydridgehalt) eingetragen und einige Stunden auf 20° erwärmt. Man neutralisirt dann mit Soda, wobei die Leukopolysulfosäure aus der Sulfatlösung sich abscheidet. Sie wird abfiltrirt, gekalkt und unter Zusatz von Essigsäure mittels Bleisuperoxyd in ähnlicher Weise oxydirt, wie für die analoge Leukomonosulfosäure im Hauptpatent angegeben. (Vgl. Z. angew. 1895, 241.)

Beizenfärbende Oxazinfarbstoffe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 80 744). An Stelle der im Pat. 77 120 (J. 1894, 642) genannten Nitrosoverbindungen kann man auch die aus ihnen durch Reduction erhältlichen Amidoverbindungen zur Darstellung dieser Farbstoffe verwenden. In diesem Falle bedarf es natürlich der Zufügung eines Oxydationsmittels. Als besonders vortheilhaft hat sich hierzu der Luftsauerstoff bei Gegenwart von Alkali erwiesen; doch können auch andere Oxydationsmittel verwendet werden. 18 Th. p-Amido-m-oxydiäthylanilin werden in wässeriger Lösung nach Zusatz von etwas schwefliger Säure, welche die Oxydation der sehr unbeständigen Base verhindert, mit 28 Th. $\alpha_1\beta_1$-naphtohydrochinon-β_3-sulfosauren Kaliums versetzt und in die auf etwa 50 bis 80° erwärmte Lösung unter beständigem Durchleiten von Luft 100 Th. 25proc. Natronlauge eingetragen. Die Reactionsmasse nimmt nach einiger Zeit eine tiefgrüne Färbung an, die auf Zusatz von Essigsäure in ein intensives Blau umschlägt. Wenn man eine Zunahme der Intensität der Färbung nicht mehr beobachtet, unterbricht man den Process, stumpft das Alkali zum grössten Theile mit einer Mineralsäure ab, säuert mit Essigsäure an und filtrirt den ausgeschiedenen Farbstoff ab. Er ist identisch mit dem aus Nitroso-m-

oxydiäthylanilin und $\alpha_1\beta_1$-naphtohydrochinon-β_3-sulfosaurem Kalium erhältlich.

Oxazinfarbstoffe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 81516) mit Neublau R, β-Naphtol u. s. w. (Vgl. Z. angew. 1895, 389).

Beizenfärbende Farbstoffe erhalten dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 82574) aus $\alpha_1\alpha_3$-Dinitronaphtalin. Erhitzt man Dinitronaphtalin mit conc. Schwefelsäure unter Zusatz von Borsäure, so entsteht als Hauptproduct nicht Naphtazarin, wie dies bei Abwesenheit von Borsäure der Fall ist, sondern eine Reihe von Farbstoffen, welche vom Naphtazarin durchaus verschieden sind. Bisher wurden aus dem Reactionsproduct zwei Farbstoffe, welche im Folgenden mit den Buchstaben A. und B. bezeichnet werden sollen, isolirt, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure getrennt werden können. Zu ihrer Darstellung werden 10 k $\alpha_1\alpha_3$-Dinitronaphtalin, 15 k krystall. Borsäure und 250 k Schwefelsäure von 66° B. auf 100 bis 220° erhitzt. Unter Rothfärbung der Schwefelsäurelösung und unter Gasentwickelung findet eine ruhig verlaufende Reaction statt. Wenn die Lösung eine tiefblaurothe Farbe angenommen hat, lässt man erkalten, giesst in 1 hl Wasser, erhitzt zum Kochen und filtrirt heiss. Ungelöst bleiben geringe Mengen von unverändertem Dinitronaphtalin und eines in Natronlauge mit schmutzig violett-rother Farbe löslichen Farbstoffes. Aus dem heissen Filtrat scheidet sich beim Erkalten der Farbstoff A. als schwarzvioletter Niederschlag ab. Derselbe wird abfiltrirt und das Filtrat mit Kochsalz versetzt, wobei sich der Farbstoff B. ausscheidet.

Wollfarbstoffe. Nach Dahl & Cp. (D. R. P. Nr. 79815) erhält man reinere Farbstoffe als nach Pat. 77227, wenn man den zweiten Theil der Reaction in alkalischer Lösung vor sich gehen lässt. 56,4 k (1 Mol.) Natronsalz der β-Dinaphtyl-m-phenylendiamindisulfosäure (oder 46,2 k Monosulfosäure) werden in 5 hl Wasser gelöst, diese Lösung auf 5 bis 10° abgekühlt, mit 3 bis 4 k Essigsäure von 30 Proc. angesäuert und langsam mit 18,6 k in Wasser aufgeschlämmtem salzsauren Nitrosodimethylanilin vermischt. Der Ansatz färbt sich rasch grün, später blau und bleibt so lange unter häufigem Rühren stehen, bis kein Nitrosodimethylanilin mehr nachweisbar ist, was nach etwa 11 bis 20 Stunden der Fall ist. Hierauf gibt man zuerst eine Lösung von 20 k Soda, dann 9,3 k in Wasser aufgeschlämmtes salzsaures Nitrosodimethylanilin zu und kocht auf. Die zuerst dunkelgrüne Lösung geht in Blau über, indem das Nitrosodimethylanilin verbraucht wird. Nach halbstündigem Kochen ist die Reaction beendigt. Man lässt auf 50° abkühlen und salzt den Farbstoff aus. Die Farbstoffe aus Monosulfosäure zeigen etwas rothere Nuance als diejenigen aus Disulfosäure.

Beizenfarbstoff. Nach Dahl & Cp. (D. R. P. Nr. 82097) werden 24 k α_1-Amido-β_1-naphtol-α_2-sulfosäure mit 15 k Soda zusammen in etwa 2 hl Wasser gelöst, und in die Lösung so lange Luft eingeblasen, bis eine Zunahme in der Intensität der braunen Färbung nicht mehr zu

beobachten ist. Alsdann wird die Lösung mit Dampf zum Kochen erhitzt und etwa 10 bis 15 Minuten lang gekocht. Der Farbstoff scheidet sich in voluminösem Zustande aus und wird nunmehr abfiltrirt und durch Auswaschen von dem anhängenden braunen Farbstoff befreit (Z. angew. 1895, 549).

Grüne Beizenfarbstoffe. Nach Dahl & Cp. (D. R. P. Nr. 82 740) werden 24 k (1 Mol.) Amidonaphtolsulfosäure und 54 k (2 Mol.) Kalisalz der β-Naphtochinonsulfosäure mit 4 hl Wasser angerührt, mit einer Lösung von 30 k Soda in 60 *l* Wasser versetzt und sofort zum Kochen erhitzt. Die braune Lösung des zuerst gebildeten Condensationsproductes geht unter lebhaftem Schäumen in Schwarzbraun über und scheidet schon vor dem vollkommenen Kochen den neuen Farbstoff ab. Nach etwa $^1/_4$ Stunde ist die Farbstoffbildung vollendet. Man lässt abkühlen, filtrirt und entfernt durch Waschen mit sodahaltigem Wasser die anhaftende braune Lösung. Die Farbstoffe bilden dunkle Pulver, die sich in Wasser mit blaugrüner bis gelbgrüner Farbe lösen und mit Säuren in Roth umschlagen. Die Farbstoffe der β-Naphtolreihe zeigen eine gelbere Nuance als diejenigen der α-Naphtolreihe. Die übrigen Eigenschaften der aus den verschiedenen Amidonaphtolsulfosäuren erhältlichen Farbstoffe sind wenig verschieden von einander:

Farbstoff aus	färbt chromgebeizte Wolle
α_1-Amido-β_1-naphtol-α_2-sulfosäure . . .	gelbgrün
α_1- „ β_1- „ β_3- „ . . .	gelbgrün
α_1- „ β_1- „ β_4- „ . . .	gelbgrün
β_1- „ α_1- „ α_2- „ . . .	blaugrün
β_1- „ α_1- „ α_3- „ . . .	blaugrün

Nach dem Zusatzpat. 83 969 werden 24 k (1 Mol.) Amidonaphtolsulfosäure, 28 k (1 Mol.) Kalisalz der β-Naphtochinonsäure und 13 k essigsaures Natron mit etwa 4 hl Wasser angerührt und bei gewöhnlicher Temperatur 1 Tag unter häufigem Rühren stehen gelassen. Nun bringt man die Lösung mit oder ohne Zusatz von 14 k ($^1/_2$ Mol.) Kalisalz der Naphtochinonsulfosäure zum Kochen und hält sie so während 3 bis 4 Stunden. Die freie Farbstoffsäure scheidet sich als braunes Pulver aus. Nach Beendigung des Kochens wird der Ansatz mit 20 k Soda neutralisirt, der ausgeschiedene Farbstoff abfiltrirt und ausgewaschen.

Zur Herstellung blauer basischer Farbstoffe kann nach Leonhardt & Cp. (D. R. P. Nr. 81 371) beim Verfahren des Pat. 75 753 auch Nitrosodiäthylamidokresol mit Naphtylamin verwendet werden.

Beizenfarbstoffe der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 79 320). In Pat. 76 931 (J. 1894, 666) ist ein Verfahren zur Darstellung blauer bis blaugrüner beizenfärbender Farbstoffe beschrieben worden, welches einerseits alkylirte Diamidobenzhydrole, andererseits α_1-Amido-β_1-naphtolsulfosäuren als Ausgangsmaterialien benutzt. Speciell wurde dort die Darstellung des Farbstoffes

aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und α_1-Amido-β_1-naphtol-β_3-sulfosäure beschrieben. Es hat sich gezeigt, dass man in diesem Verfahren einerseits an Stelle des Tetramethyldiamidobenzhydrols auch das entsprechende Tetraäthylhydrol und andererseits an Stelle der β_3-Sulfosäure auch die α_4- und β_4-Sulfosäure des α_1-Amido-β_1-naphtols (Ber. deutsch. 21, 3474, 3477; 25, 1400) anwenden kann. Es hat sich auch gezeigt, dass man an Stelle der Sulfosäuren des α_1-Amido-β_1-naphtols die entsprechenden des $\alpha_1\beta_1$-Dioxynaphtalins verwenden kann und auf diese Weise zu den gleichen Farbstoffen gelangt. Die im Hauptpatent erwähnten intermediären Farbstoffe, welche noch den Stickstoff der Amidonaphtolsulfosäure im Molecül zurückbehalten haben, treten selbstredend hier nicht auf; statt ihrer entstehen sofort die gewünschten Farbstoffe, die man indess zweckmässig dennoch nach dem Verfahren des Hauptpatentes zunächst in die beschriebenen oxydartigen Producte überführt und aus diesen wieder regenerirt.

Blaue Farbstoffe derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 80 532). In den Pat. 71 147 und 74 519 (J. 1894, 645) ist die Darstellung blauer Farbstoffe sauren Charakters aus Nitrosodialkyl-m-amidophenolen und α-Naphtylaminmonosulfosäuren beschrieben worden. Es hat sich nun gezeigt, dass auch die Mono- und Disulfosäuren des β-Naphtylamins unter den in den oben genannten Patenten gegebenen Bedingungen mit Nitrosodialkyl-m-amidophenol unter Bildung von blauen Farbstoffen zu reagiren vermögen. Ebenso lassen sich auf gleiche Weise Farbstoffe aus den Disulfosäuren des α-Naphtylamins darstellen. Im Nachfolgenden sind zunächst diejenigen Farbstoffe beschrieben, welche mittels der bekannten vier Monosulfosäuren des β-Naphtylamins (α, β, γ, δ), der β-Naphtylamindisulfosäure (γ) uud der von Armstrong und Wynne (Proc. 1890, 129) beschriebenen β_1-Naphtylamin-$\alpha_3\beta_4$-disulfosäure, ferner mittels der α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure und Nitrosodiäthyl-m-amidophenol dargestellt werden. Alle diese Farbstoffe besitzen (abgesehen von der grösseren Löslichkeit der aus Disulfosäuren dargestellten) vollständig den Charakter der mittels α-Naphtylaminmonosulfosäuren erhaltenen, sie sind alle blauviolette bis blaue, gut egalisirende Wollfarbstoffe von ausserordentlicher Alkalibeständigkeit und grosser Lichtechtheit. Zu ihrer Darstellung verfährt man genau nach der in Pat. 71 147 gegebenen Beschreibung unter Verwendung einer dem höheren Moleculargewicht der Disulfosäuren (bez. deren Salze) entsprechend grösseren Gewichtsmenge derselben. Ihre Eigenschaften sind in nachstehender Tabelle gegeben: siehe S. 658.

Ueberführung der Rhodamine in stickstoffreichere Farbstoffe. Nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 81 264) wird Tetraäthylphtalsäurerhodamin (Rhodamin B extra) in der fünffachen Menge Alkohol gelöst und in die Lösung in der Kälte Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Dann erhitzt man in einem Autoclaven etwa 10 Stunden lang auf etwa 180°. Nach dem Erkalten hat sich der grösste Theil des Reactionsproductes in derben, wenig ge-

Farbstoff aus Nitrosodiäthyl-m-amidophenol und	Farbe der wässerigen Lösung	Auf Zusatz von Salzsäure		Auf Zusatz von Ammoniak	Lösung in concentrirter Schwefelsäure	Färbt Wolle
		wenig	viel			
β_1-Naphtylamin-α_3-sulfosäure	violettblau	vollständige grünlich-schwarze Fällung	schmutzig violett-schwarze Lösung	etwas grüner	schmutzig braun-violett	violettblau
β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure	blau					blau
β_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure	blau					blau
β_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure	violettblau					violettblau
β_1-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure	blau	theilweise grünlich-schwarze Fällung	schmutzig violett-schwarze Lösung	unverändert	schmutzig braun-violett	blau
β_1-Naphtylamin-$\alpha_3\beta_4$-disulfosäure	grünlich-blau					blau
α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure	violettblau					violettblau

färbten Krystallen ausgeschieden. Diese werden gesammelt und mit etwas kaltem Alkohol gewaschen. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man farblose Krystalle, die bei 229° schmelzen und die a. a. O. besprochene Zusammensetzung besitzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das so erhaltene Imid mit gelber Farbe. In Eisessig ist es besonders in der Wärme leicht löslich, und zwar mit der intensiv rothen Farbe der Rhodamine, die beim Verdampfen des Eisessigs indess wieder verschwindet. Die mit Wasser verdünnte Eisessiglösung kann zum Färben dienen; beispielsweise wird tannirte Baumwolle dadurch etwas blaustichiger angefärbt, wie mit dem Ausgangsfarbstoff (Rhodamin B extra); die Färbung ist jedoch nicht so alkaliecht, wie die mit dem Rhodamin erzielte. Ersetzt man in obigem Beispiel das Tetraäthylphtalsäurerhodamin durch andere Rhodamine der Phtalsäure oder Bernsteinsäure, z. B. durch Tetramethylphtalsäurerhodamin, Tetramethylbernsteinsäurerhodamin, Diäthyl-, Di-o- oder -p-tolyl-phtalsäurerhodamin, so erhält man ganz analog sich verhaltende neue Substanzen, welche gleichfalls in neue, zum Theil werthvolle Rhodaminfarbstoffe übergeführt werden können (Z. angew. 1895, 392).

Sulfosäuren aromatisch substituirter Rhodaminimide derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 81958). Man gibt zur Lösung von 1 Th. Rhodaminphenylimid in 5 Th. Schwefelsäuremonohydrat allmählich rauchende Schwefelsäure von 23 Proc. Anhydridgehalt und erwärmt im Wasserbade, bis eine Probe der Schmelze sich in heisser verdünnter Sodalösung vollständig auflöst. Man giesst dann in Wasser, filtrirt die ausgeschiedene Sulfosäure ab und verwandelt sie in ihr Natronsalz. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser reichlich löslich (vgl. Z. angew. 1895, 392).

Phenanthrophenazine derselben *Fabrik* (D. R. P. Nr. 79570). 15 Th. des Monomethyltriamidotoluols



$$C_6H_2\overset{1}{CH_3}\overset{3}{NH_2}\overset{4}{NH}.CH_3\overset{6}{NH_2}$$

werden mit 20 Th. Phenanthrenchinon und 60 Th. Eisessig im Wasserbade erhitzt, bis das Phenanthrenchinon gelöst und eine Zunahme an Farbenintensität nicht mehr erkennbar ist; der Höhepunkt ist nach kurzer Zeit erreicht. Hierauf mischt man der Schmelze 10 Th. Salzsäure (30 Proc. HCl enthaltend) hinzu und trägt die Mischung unter Umrühren in etwa das Zwanzigfache ihres Gewichts heissen Wassers ein; nach dem Erkalten wird filtrirt und der Farbstoff aus dem Filtrat durch Chlorzink gefällt. Zur Reinigung löst man nochmals in heissem Wasser und fällt den Farbstoff aus dem erkalteten Filtrat wiederum mit Chlorzink aus (vgl. Z. angew. 1895, 179).

Rhodaminfarbstoff erhält die *Actiengesellschaft für Anilinfabrikation* (D. R. P. Nr. 80065) durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf eine in der Amidogruppe substituirte m-Amidophenolsulfosäure. 10 k m-Oxydiphenylaminsulfosäure und 4 k Phtalsäureanhydrid werden auf 140° erhitzt, bis eine Probe keine Zunahme der Intensität des Farbstoffes mehr erkennen lässt. Die Schmelze wird in heissem Wasser und Soda gelöst und mit verdünnter Salzsäure versetzt; die gefällte Farbstoffsäure wird ausgewaschen und mit der berechneten Menge Soda zur Trockne gedampft. Der Farbstoff färbt *Wolle* und *Seide* roth; er zeichnet sich durch hervorragende Echtheit gegen Alkalien und Seife aus und besitzt überdies eine bemerkenswerthe Lichtbeständigkeit.

Di-β-naphtochinonoxyd bildet sich nach H. *Wichelhaus* (D. R. P. Nr. 83042) beim Erwärmen von β-Naphtochinon mit Eisenchlorid. Zweckmässig ist es, 1 Th. β-Naphtochinon mit 4 Th. Eisenchlorid, die in 40 Th. Wasser gelöst sind, im Wasserbade zu erwärmen. Dabei ist das Gefäss bis über die Flüssigkeitsgrenze in das warme Wasser zu tauchen und stark zu schütteln, um das Zusammenballen des Chinons zu vermeiden. Schon bei 50° beginnt die Reaction und nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde erfüllt sich die Lösung plötzlich mit einem schweren, sandigen, gelben Pulver, welches sich schnell absetzt. Man filtrirt, wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Eisenreaction und dann noch einige Minuten auf dem Wasserbade mit Alkohol. — Das Oxyd $C_{20}H_{10}O_5$, vom Schmelzpunkt 245 bis 250°, kann aus Eisessig, Aceton u. s. w. ohne Veränderung umkrystallisirt werden; kocht man aber mit Wasser, so bilden sich Hydrate, z. B. $C_{20}H_{10}O_5 + 2H_2O$ und $C_{20}H_{10}O_5 + 5H_2O$. Diese sind in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisiren daraus theils in langen, concentrisch gruppirten rothen Nadeln, theils in dunkeln, körnigen Massen, welche erst über 300° schmelzen und bei Gegenwart von Säuren, wie verdünnter Salzsäure, sich sofort wieder in das ursprüngliche Oxyd zurückverwandeln. — Die Hydrate des Di-β-naphtochinonoxyds färben *Wolle* ohne Beize in

schwachen Lösungen braun, in starken Lösungen schwarz, Seide dagegen immer rothbraun. Wolle wird ebenfalls rothbraun, wenn man auf Chrombeize färbt. — Zum Färben der Wolle bedient man sich des durch längeres Kochen mit Wasser hergestellten Hydrats, welches eine tief braunrothe Lösung bildet, in der Weise, dass man einige Minuten damit kocht, wenn Braunfärbung erzielt werden soll, und 1 bis 2 Stunden, wenn schwarz zu färben ist. Beim Färben von Seide ist immer längere Zeit zu erwärmen.

Zur Darstellung von trisubstituirter Diamidophenylnaphtylketonen werden nach E. Nölting (D. R. P. Nr. 79 390) 10 Th. Dimethyl-p-amidobenzomethylanilid und 10 Th. p-Tolyl-α-naphtylamin gut gemischt mit 6 bis 8 Th. Phosphoroxychlorid versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Masse verflüssigt sich zuerst, wird aber nach einiger Zeit wieder fest. Nach 3 bis 4 Stunden lässt man erkalten, zerkleinert die braune Schmelze, kocht mehrmals mit wenig Wasser aus und erhält so das Auramin. Dasselbe ist ein braunes, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliches krystallinisches Pulver, welches Seide, Wolle und mit Tannin gebeizte Baumwolle braun färbt. Zur Darstellung des Ketons wird das Auramin in etwa dem zehnfachen Gewicht Alkohol gelöst, mit Kali bis zur alkalischen Reaction versetzt und auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt, bis beim Ansäuern einer Probe die Farbe nicht mehr rothviolett, sondern grünlichgelb wird. Beim Erkalten scheidet sich das Keton in fast reinem Zustande aus. Durch Zusatz von Wasser erhält man aus den Laugen noch etwas weniger reines Product. Der Alkohol und das Methylanilin werden regenerirt (vgl. Z. angew. 1895, 114).

Zur Darstellung von Oxytetramethyldiamidotriphenylmethanderivaten soll man nach Sandoz & Cp. (D.R.P. Nr. 81 677) Leukauramin anstatt mit Dimethylanilin, mit Phenolen oder Phenolcarbonsäuren nach dem im Pat. 64 270 angegebenen Verfahren condensiren. 10 k Leukauramin werden in 20 k Essigsäure von 90 Proc. aufgelöst, sodann 4 k Resorcin oder 5,4 k α- oder β-Naphtol hinzugefügt; die Condensation erfolgt sehr rasch unter Temperaturerhöhung und ist durch viertelstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade beendet; dabei geht die zunächst intensiv blau gefärbte Schmelze in grün bis gelbbraun über. Zur Abscheidung der Leukobase wird die Masse mit Wasser verdünnt und gewaschen bis zur Entfernung der Essigsäure, oder aber man verwendet die Schmelze nach Zusatz von 3 bis 4 Th. 40proc. Essigsäure direct zur Oxydation.

Farbstoffsulfosäuren von Geigy & Cp. (D. R. P. Nr. 80 982). — 15 k Tetramethyldiamidobenzhydrol und 15 k α_1-naphtylamin-β_1-sulfosaures Natrium werden entsprechend den Angaben des Pat. 76 073 (J. 1894, 656) mit 15 k Schwefelsäure und 3 hl Wasser so lange zum schwachen Sieden erhitzt, bis eine Probe, mit essigsaurem Natrium und Essigsäure erwärmt, sich nicht mehr blau färbt. Das gebildete Condensationsproduct wird durch Zusatz von 50 k essigsaurem Natrium aus-

gefällt, abfiltrirt und in 20 k Schwefelsäure und 1 hl Wasser wieder gelöst. Der abgekühlten Lösung werden 1 hl Alkohol beigefügt und hierauf eine Lösung von 6 k Natriumnitrit in 20 *l* Wasser unter Umrühren zugegossen. Die bald eintretende Umsetzung der gebildeten Diazoverbindung wird durch Einstreuen von Kupferoxydul enorm beschleunigt. Nach beendeter Stickstoffentwickelung wird mit Wasser auf 10 hl verdünnt, die Lösung mit Natronlauge vorsichtig neutralisirt, mit Essigsäure wieder angesäuert und erwärmt. Die nun in zähe Massen sich ballende Leukosulfosäure wird von der alkoholischen Mutterlauge getrennt, mit 40 k Salzsäure in 40 hl Wasser gelöst und durch Zusatz von 35 k 38proc. Bleisuperoxyd oxydirt. Man neutralisirt mit Soda, filtrirt den Niederschlag ab und trennt den in demselben enthaltenen Farbstoff von dem Bleicarbonat durch Lösen in 60 hl Wasser von 50° unter Zusatz von 0,5 k Soda. Aus der filtrirten Lösung wird der Farbstoff durch Kochsalz niedergeschlagen, abfiltrirt und getrocknet. Er bildet ein schwach metallglänzendes, schwärzliches Pulver, löst sich in Wasser mit grüner Farbe und färbt Wolle ebenso.

Grüner Farbstoff aus Muscarin. Nach Durand, Huguenin & Cp. (D. R. P. Nr. 79 122) wird 1 Th. Muscarin (durch Combination von salzsaurem Nitrosodimethylanilin mit $\beta_1 \beta_4$-Dioxynaphtalin erhaltener Farbstoff) mit 3 Th. Anilin auf dem Wasserbad während einer Stunde erhitzt. Das zuerst flüssig gewordene Reactionsgemisch verdickt sich etwas gegen Ende der Reaction. Sobald eine Probe des Reactionsgemisches, in Alkohol und Essigsäure gelöst, nicht mehr das Vorhandensein von Muscarin erkennen lässt, wird die Reaction unterbrochen und das Reactionsgemisch mit kochendem, angesäuertem Wasser ausgezogen, um das überschüssige freie Anilin zu entfernen, wobei ein blauer Farbstoff in Lösung geht, der mit jenem von Nietzki & Bossi identisch zu sein scheint. Die Masse wird hierauf filtrirt und der Niederschlag, welcher die neuen Farbstoffe enthält, mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen und nachher mit Alkohol zusammengerührt. Nach Erkalten der Masse wird neuerdings filtrirt, der Niederschlag sorgfältig mit Alkohol ausgewaschen, gepresst und getrocknet. — Werden diese neuen Farbstoffe mit Tannin auf Baumwollstoffe gedruckt und der Stoff nachher durch ein Brechweinsteinbad gezogen, so erhält man mit dem einen Farbstoffe rein grüne und mit dem anderen blaugraue Töne.

Zur Darstellung von trocknem Alizarin in Stücken setzen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 81 230) Stärke zu. 1000 k Alizarin en pâte von 20 Proc. werden mit 466 k trockener Stärke, welche vorher mit Wasser fein vertheilt wurde, in etwa 30 hl kaltes Wasser eingerührt und unter ständigem Rühren durch eine Filterpresse wieder möglichst vom Wasser befreit. Die aus der Filterpresse kommenden Kuchen werden anfangs bei niederer, später höherer Temperatur eingetrocknet. Man bekommt so 666 k 30proc.

Alizarin, welches feste, derbe Stücke von einem der trockenen Stärke ähnlichen muschligen Bruch bildet.

Zur Herstellung von α-Amidoalizarinsulfosäure wollen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 82938) α-Amidoalizarin mit rauchender Schwefelsäure von 20 bis 40 Proc. Anhydridgehalt so lange auf 100 bis 140° erhitzen, bis eine Probe sich in heissem Wasser mit carmoisinrother Farbe klar löst, und das entstandene Zwischenproduct ohne oder nach Isolirung mit Wasser kocht. — 1 k α-Amidoalizarin wird in 10 bis 15 k rauchender Schwefelsäure von 20 bis 40 Proc. Anhydridgehalt eingetragen und so lange auf 100 bis 140° erhitzt, bis eine Probe sich beim Kochen in Wasser mit schön carmoisinrother Farbe klar löst. Nach dem Erkalten giesst man die Schmelze auf Eiswasser, kocht auf, bis sich alles mit der charakteristischen rothen Farbe gelöst hat, filtrirt und isolirt die Sulfosäure durch Aussalzen mit Chlorkalium oder Chlornatrium. Nach dem Neutralwaschen und Trocknen stellt die Sulfosäure ein schwarzbraunes Pulver dar, das sich in Wasser leicht und mit carmoisinrother Farbe löst. Ihre alkalische Lösung fluorescirt schwach. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelbrother Farbe. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Eisessig, Anilin u. s. w., löst sich die Sulfosäure entweder gar nicht oder nur sehr wenig. — Die α-Amidoalizarinsulfosäure ist sowohl Säure- als auch Beizenfarbstoff und zieht auf Wolle in saurem Bade mit blaustichig rother und auf Chrombeize mit prunefarbiger Nuance. Die saure Färbung kann nachträglich durch Metallbeizen beliebig nuancirt werden und liefert z. B. mit Fluorchrom entwickelt ein reines Blau. Die mit Beizen entwickelten Färbungen zeigen in Licht- und Waschechtheit die Eigenschaften der Alizarinfarbstoffe.

Beizenfarbstoffe durch Reduction von Dinitroanthrachryson. Dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 81741) ersetzten im Verfahren des Pat. 72552 (J. 1894, 675) das Tetranitroanthrachryson durch Dinitroanthrachryson des Pat. 71964. Der mit Schwefelnatrium erhaltene Farbstoff bildet eine schwarze Paste. In Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig ist er unlöslich. In verdünnten Alkalien löst er sich mit bläulicher Farbe. Ueberschuss von Alkali fällt aus dieser Lösung als Alkalisalz aus. In concentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit schön blauer Farbe löslich. Chromgebeizte Wolle färbt er in walk- und lichtechten graugrünen Tönen an.

Küpenfarbstoff aus Anthrachryson derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 83068). Die Verbindung soll in der Indigofärberei Verwendung finden, namentlich in Combination mit Indigo zur Erzeugung von dunklem Indigoblau. Die erzielten Färbungen sind licht-, luft-, walk- und säureecht. 10 k Anthrachryson werden in 100 k concentrirte Ammoniakflüssigkeit eingerührt und diese Lösung in einer Bombe 10 bis 15 Stunden auf 150 bis 200° erhitzt. Man verjagt dann das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade, filtrirt den Farbstoff ab und wäscht mit Wasser nach, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt ist.

Man erhält so die Verbindung in Form einer dunkelbraunen Paste. In trockenem Zustande bildet dieselbe ein schwarzes Pulver, welches in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist; nur von Schwefelsäure wird es mit dunkelvioletter Farbe aufgenommen. Um denselben in eine für die Zwecke der Färberei brauchbare lösliche Form überzuführen, übergiesst man ihn, am besten en pâte, mit verdünnter Natronlauge und setzt Zinkstaub hinzu, bis beim Umschütteln nach einiger Zeit Lösung eintritt. Die so erhaltene Lösung wird ähnlich wie die Indigoküpe zum Färben verwendet.

Hexaoxyanthrachinon derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 81 742). In Pat. 75 490 (J. 1894, 677) ist ein Verfahren beschrieben, nach welchem man durch Kochen der Diamidoanthrachrysondisulfosäure mit Alkalien auf einem glatten Wege zur Hexaoxyanthrachinondisulfosäure gelangt. Ebenso leicht wie in der Disulfosäure des Diamidoanthrachrysons lassen sich im letzteren selbst unter Anwendung desselben Verfahrens die Amidogruppen durch Hydroxyl austauschen. Man erhält auf diese Weise dasselbe Hexaoxyanthrachinon wie durch Abspalten der Sulfogruppen aus der in Pat. 75 490 beschriebenen Hexaoxyanthrachinondisulfosäure, welches auch identisch ist mit dem in Pat. 64 418, 65 375 und 66 153 erwähnten, aus Alizarin oder Alizarinbordeaux oder Anthrachryson auf anderem Wege dargestellten Hexaoxyanthrachinon.

Darstellung von Nitrorosamin derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 79 673). Ersetzt man in dem durch das Pat. 75 071 (J. 1894, 663) geschützten Verfahren zur Darstellung von Nitrorosamin das dort genannte Tetraäthyl- bez. Tetramethyl-m-amidophenolphtaleïn oder deren salzsaure Salze durch das symmetrische Diäthyl- bez. Dimethyl-m-amidophenolphtaleïn oder deren salzsaure Salze und lässt die freien Farbstoffbasen ohne Alkalizusatz oder die salzsauren Salze derselben unter Zusatz von Alkali in alkoholischer Lösung auf Dinitrochlorbenzol, o- und p-Nitrobenzylchlorid einwirken, so erhält man neue, dem Nitrorosamin analoge Farbstoffe, welche bei gleicher Seifeechtheit tannirte Baumwolle bedeutend gelbstichiger anfärben, wie die bisher dargestellten Nitrorosamine. Die von den Dialkylrhodaminen abgeleiteten Nitrorosamine sind in Sprit, Essigsäure, Wasser schwerer löslich als die entsprechenden tetraalkylirten Farbstoffe. 21 k salzsaures Diäthyl-m-amidophenolphtaleïn, 8,6 k p-Nitrobenzychlorid und 2,65 k in 10 k Wasser gelöste calcinirte Soda werden mit 50 *l* Sprit (97 Proc.) 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abdestilliren des Sprits wird der Farbstoff in heissem Wasser gelöst und aus dem Filtrat durch Kochsalz gefällt.

Farbstoffe aus Phtalsäure-Rhodaminen erhalten dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 80 153) durch Einwirkung von primären Basen auf das freie oder salzsaure Rhodamin bei Gegenwart von Phosphoroxydchlorid oder durch längeres Erhitzen der primären Base mit dem betreffenden Rhodamin. Die neuen Verbindungen besitzen nur schwach basische Eigenschaften, so dass sie sich zwar in Säuren lösen, jedoch schon beim Verdünnen mit Wasser, sowie durch Natriumacetat

wieder unverändert ausgeschieden werden; dabei zeigt sich die weitere Eigenthümlichkeit, dass die schwach blauroth gefärbten Lösungen ihrer mineralsauren Salze bei Zusatz von mehr Säure völlig farblos werden, welche Erscheinung auf der Bildung ein- und mehrsäuriger Salze beruhen dürfte. Sie färben blaustichiger, wie die als Ausgangsproduct angewendeten Farbstoffe. 10 k salzsaures oder freies Teträthyl-m-amidophenolphtaleïn werden mit der zwei- bis dreifachen Menge Anilin 8 Stunden gekocht, wobei sich Wasser abspaltet. Darauf löst man in heisser, nicht zu verdünnter Salzsäure, fällt etwa noch unverändertes Rhodamin mit Salz, scheidet durch Natriumacetat die neue Verbindung ab und krystallisirt aus Sprit um.

Phtalsäurerhodamine und substituirte aromatische Basen. Dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 81 957) haben gefunden, dass sich die Rhodamine unter Mitwirkung von Phosphoroxychlorid auch mit substituirten aromatischen Basen, wie m-Nitrodimethylanilin zu neuen Farbstoffen verbinden. Zur Condensation von Rhodaminen mit substituirten aromatischen Basen verfährt man, wie im Hauptpatent (75 500) angegeben. 6 k salzsaures Teträthyl-m-amidophenolphtaleïn werden mit 6 k Phosphoroxychlorid übergossen, sodann 2,5 k m-Nitrodimethylanilin hinzugefügt und das Gemisch so lange auf 50 bis 60° erwärmt, bis eine homogene, dickflüssige Schmelze entstanden ist. Das überschüssige $POCl_3$ wird abdestillirt und noch eine Stunde auf 100 bis 120° erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und das neue Rhodamin durch Kochsalz gefällt. Es ist leicht löslich in Wasser mit blaurother Farbe, sehr leicht löslich in Essigsäure und Sprit und färbt Wolle blauroth, tannirte Baumwolle rothviolett und weit echter als Rhodamin.

Zur Herstellung von Farbstoffen aus Phtalsäurerhodaminen erwärmen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 84 656) zunächst das betreffende Rhodamin mit Phosphoroxychlorid, fügen darauf das betreffende Phenol hinzu und erhitzen noch einige Zeit auf 100 bis 120°. Die entstandene Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, das überschüssige Phenol, wenn es flüchtig ist, mit Wasserdampf abgetrieben oder andernfalls durch Ausziehen mit einem geeigneten Lösungsmittel entfernt und so der Farbstoff rein erhalten. Die erhaltenen Farbstoffe sind leicht löslich in Sprit, Essigsäure und Chloroform; dagegen unterscheiden sie sich von dem als Ausgangsmaterial benutzten Rhodamin durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser. Sie färben bedeutend blauer und die vegetabilische Faser dabei echter als letzteres. Durch Alkalien werden sie leicht wieder in ihre Bestandtheile gespalten. — 6 k salzsaures Teträthyl-m-amidophenolphtaleïn werden in einem mit Rückflusskühler versehenen Gefäss mit 6 k Phosphoroxychlorid übergossen. Es tritt starke Erwärmung und lebhafte Salzsäureentwickelung ein. Nach etwa $^1/_2$ bis 1stündigem Erwärmen ist das Gemisch zu einer dunkelrothen, homogenen, dickflüssigen Schmelze gelöst. Wenn keine Salzsäureentwickelung mehr stattfindet, destillirt man das überschüssige

Phosphoroxychlorid ab, fügt dann 3 k Phenol hinzu und erhitzt noch 1 bis 2 Stunden auf 100 bis 120°. Es bildet sich eine metallisch glänzende, anfangs ziemlich leicht flüssige, nach und nach zäh werdende Schmelze. Dieselbe wird in Wasser vertheilt und das überschüssige Phenol mit Dampf abgetrieben. Der Farbstoff ist je nach der vorhandenen Wassermenge zum Theil gelöst, zum Theil bleibt er als eine in der Wärme zähflüssige, beim Erkalten spröde werdende Masse ungelöst. Man fällt die Lösung durch Kochsalz, filtrirt den Farbstoff ab und trocknet. — In ganz gleicher Weise wird Rhodamin anstatt mit Phenol mit o- und p-Nitrophenol, o- und p-Kresol, Resorcin, α- und β-Naphtol condensirt; nur erfährt bei Verwendung von nicht mit Wasserdampf flüchtigen Phenolen die Aufarbeitung der Schmelze die Aenderung, dass man den Rohfarbstoff nach Auskochen mit Wasser und Wiedertrocknen zur Entfernung des überschüssigen Phenols mit Benzol, Aether oder sonstigen geeigneten Mitteln, welche das Phenol, aber nicht das Rhodamin lösen, auszieht. Bei Verwendung von Resorcin genügt einfaches Auskochen mit Wasser. — 6 k salzsaures Diäthyl-m-amidophenolphtaleïn werden mit 6 k Phosphoroxychlorid bis zur beendeten Salzsäureentwickelung am Rückflusskühler erwärmt, darauf das überschüssige $POCl_3$ abdestillirt und nach Zufügen von 3 k Phenol noch 1 bis 2 Stunden auf 100 bis 120° erhitzt. Aus der metallisch glänzenden Schmelze wird das überschüssige Phenol mit Dampf abgetrieben. Der sehr schwer lösliche neue Farbstoff wird abfiltrirt und getrocknet. Er färbt blaustichiger als das Ausgangsproduct und auf der vegetabilischen Faser bedeutend echter.

Anthrachinonabkömmlinge erhalten dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 81481) mittels Schwefelsäure und Borsäure. 10 k Anthrachryson, 10 k krystallisirte Borsäure und 200 k Schwefelsäure von 66° B. werden auf 250 bis 270° so lange erhitzt, bis die Schmelze eine intensiv blauviolette Farbe angenommen hat, welche sich bei längerem Erhitzen nicht weiter ändert. Man lässt erkalten, giesst in Wasser, kocht auf und filtrirt den abgeschiedenen Farbstoff ab. Derselbe besteht hauptsächlich aus dem Hexaoxyanthrachinon des Pat. 64418 und färbt Thonerdebeizen violett, Chrombeizen blau an. Selbstverständlich kann man auch direct von der 1.3.5. Dioxybenzoësäure ausgehen, indem man die Darstellung des Anthrachrysons und seine Oxydation zu Hexaoxyanthrachinon zu einer zusammenhängenden Operation vereinigt.

Nach dem Zusatzpat. 81959 werden 10 k m-Oxybenzoësäure, 10 k Borsäure, 200 k Schwefelsäure von 66° B. auf 260 bis 280° erhitzt, bis die Schmelze eine tief violettblaue Farbe angenommen hat. Man lässt erkalten, giesst in Wasser, kocht auf und filtrirt den abgeschiedenen Farbstoff ab.

Nach dem ferneren Zusatzpat. 81960 werden 10 k Anthrachinon, 10 k krystallisirte Borsäure und 200 k Schwefelsäure von 66° B. erhitzt. Bei 260 bis 280° tritt, unter Entwickelung von schwefliger Säure, eine

energische, aber ruhig verlaufende Reaction ein. Die Bildung des Chinizarins ist in verhältnissmässig kurzer Zeit beendet. Zur Ueberführung des letzteren in Purpurin hingegen ist ein längeres Erhitzen nothwendig. Durch spectroskopische Prüfung von mit Schwefelsäure verdünnten Proben ist das Fortschreiten der Reaction, sowie deren Ende leicht zu erkennen. Die Aufarbeitung der Schmelze geschieht in der wohlbekannten Weise durch Eingiessen in Wasser, Abfiltriren des ausgeschiedenen Oxyanthrachinons und event. Reinigen desselben durch alkalisches Umlösen.

Zur Einführung von Hydroxylgruppen in die Anthrachinonchinoline werden nach dem ferneren Zusatzpat. 81 961 10 k trockenes Alizarinblau, 10 k krystallisirte Borsäure, 200 k Schwefelsäure von 66° B. auf 260 bis 270° erhitzt. Die Reaction geht unter Blaufärbung der Schmelze und starker Entwickelung von schwefliger Säure sehr schnell vor sich. Sie ist beendet, wenn die Farbe der Schmelze sich nicht weiter nach Blau hin ändert und die heftige Schwefligsäureentwickelung nachgelassen hat. Man lässt erkalten, giesst in Wasser und filtrirt den abgeschiedenen Farbstoff ab. Derselbe besteht aus einem Gemenge der bereits bekannten Di- und Trioxyalizarinblau und färbt Chrombeizen grünlich an. — In obigem Beispiel kann das Alizarinblau durch die β-Chinolinderivate des Flavo- und Anthrapurpurins, sowie durch die α-Chinolinderivate des Alizarins, Flavo- und Anthrapurpurins ersetzt werden. — Selbstverständlich können auch die Sulfosäuren dieser Chinolinderivate verwendet werden. — Statt Schwefelsäure von 66° B. kann man auch stärkere Säure, wie Schwefelsäuremonohydrat oder schwach rauchende Schwefelsäure, anwenden. Desgleichen kann die Borsäure durch solche Substanzen ersetzt werden, welche bei Gegenwart von Schwefelsäure Borsäure liefern, wie z. B. Bortrichlorid u. s. w.

Nach dem weiteren Zusatzpat. 81 962 werden 10 k Dibromanthrachryson, 250 k Schwefelsäure von 66° B. und 10 k Borsäure auf 180 bis 200° erhitzt. Die anfangs blaugrüne Farbe der Schmelze geht nach und nach in Reinblau über. Wenn keine weitere Farbenänderung mehr wahrzunehmen ist, lässt man erkalten, giesst die Schmelze in Wasser, erhitzt zum Kochen und filtrirt den abgeschiedenen neuen Farbstoff ab.

Hydroxylirung von Anthrachinon geschieht nach Angabe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 81 245) im Anschluss an Pat. 79 768 ebenfalls mittels Borsäure. In 200 k Schwefelsäure von 66° B. werden unter Kühlung 14 k Natriumnitrit eingetragen. Nachdem unter Umrühren der Mischung das salpetrigsaure Salz in Lösung gegangen ist, werden nach einander 10 k Anthrachinon und 10 k krystallisirte Borsäure hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird sodann unter stetigem Umrühren möglichst schnell auf 220 bis 230° erhitzt. Schon bei 180 bis 190° ist eine deutliche Reaction zu beobachten, welche bei 220 bis 230° zu Ende geführt werden kann. Nach 3 bis 4 Stunden ist die Reaction in der Regel beendet; die Schmelze ist prachtvoll roth gefärbt

und eine in reiner concentrirter Schwefelsäure gelöste Probe zeigt starke orangegelbe Fluorescenz. Nach dem Erkalten giesst man die Schmelze in Wasser und kocht, um den Borsäureester zu zersetzen, auf und filtrirt. Der hinterbleibende Rückstand ist schön orangeroth, das Filtrat ist schwach gefärbt. Das so dargestellte Product löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe und diese Lösung zeigt dasselbe Spectrum wie das Chinizarin. Die Lösung in Alkalien ist violettroth gefärbt. Durch Erwärmen auf 120 bis 140° lässt sich der Farbstoff in langen rothen Nadeln sublimiren.

Zur Darstellung von Chinizarinabkömmlingen werden von denselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 84505) 10 k Anthrachinon-β-carbonsäure, 200 k Schwefelsäure von 66° B., 12 k Natriumnitrit und 10 k krystallisirte Borsäure auf 200 bis 230° erhitzt, bis die Gasentwickelung beendet ist und die Schmelze eine tiefrothe Färbung angenommen hat. Man giesst hierauf in Wasser, erhitzt zum Kochen und filtrirt die abgeschiedene Chinizarincarbonsäure ab. In genau der gleichen Weise verfährt man bei Anwendung von Methylanthrachinon. Die so erhaltene Chinizarincarbonsäure krystallisirt aus Eisessig in orangebraunen flachen Nadeln. Sie zeigt stärker saure Eigenschaften als das Chinizarin, löst sich violettroth in Natriumcarbonat, violett in Ammoniak und blau in Natronlauge. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist etwas blaustichiger als diejenige von Chinizarin und zeigt nur eine schwache Fluorescenz. Auf Zusatz von Borsäure tritt jedoch eine sehr intensive gelbe Fluorescenz hervor. Das Spectrum der Schwefelsäurelösung ist das gleiche wie dasjenige des Chinizarins, nur sind bei letzterem die Linien um ein Geringes nach violett verschoben.

Zur Herstellung eines beizenfärbenden Oxyanthrachinonfarbstoffes werden von denselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 81694) 10 k fein vertheiltes Di-o-nitroanthrachinon (1 Mol.) in 8 bis 10 hl Wasser von 50 bis 70° suspendirt. Hierzu gibt man eine Lösung von 30 k krystallisirtem Zinnchlorür (4 Mol.) in 80 *l* Wasser und 100 k Natronlauge von 34° B. Man rührt das Ganze gut um, wobei das Dinitroanthrachinon mit intensiv blaugrüner Farbe in Lösung geht. Sobald dies der Fall ist, filtrirt man in überschüssige verdünnte Salzsäure. Auf dem Filter bleibt etwas unverändertes Dinitroanthrachinon, sowie etwa schon gebildetes Diamidoanthrachinon zurück. Aus dem angesäuerten Filtrat scheidet sich das Zwischenproduct als dunkel rothbrauner Niederschlag ab. Derselbe wird abfiltrirt, gewaschen, durch Pressen möglichst vom Wasser befreit oder bei niedriger Temperatur getrocknet. Zur Umlagerung wird das so erhaltene Zwischenproduct in 200 bis 300 k Schwefelsäure von 66° B. eingerührt, indem man die Temperatur nicht über 30° steigen lässt. Man lässt unter zeitweiligem Umrühren stehen, bis eine mit Wasser ausgefällte Probe sich in Natronlauge nicht mehr mit der grünblauen Farbe des Zwischenproductes, sondern mit der schön violetten Farbe des Umlagerungs-

productes löst. Dieser Punkt, bei dem die Umlagerung vollständig ist, wird in verhältnissmässig kurzer Zeit erreicht. Man giesst hierauf in die 10fache Menge Wasser, erhitzt zum Kochen und filtrirt heiss. Das Umlagerungsproduct geht hierbei in Lösung und scheidet sich beim Erkalten als krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wird abfiltrirt und gewaschen und stellt den neuen Körper in fast ganz reiner Form dar. In dem in heisser verdünnter Schwefelsäure ungelöst gebliebenen Rückstand befinden sich noch geringe Mengen des Umlagerungsproductes, welche durch nochmaliges Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen werden können. Ausserdem befinden sich in diesem Rückstande neben Verunreinigungen kleinere Mengen eines in Natronlauge mit blauer Farbe löslichen Farbstoffs.

Beizenfärbende Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 79 768). Das Verfahren besteht im Allgemeinen darin, dass man Di-o-nitroanthrachinon, seine Isomeren oder das rohe, durch energische Nitrirung von Anthrachinon oder Anthracen erhaltene Gemisch von Nitroanthrachinon oder auch die Sulfosäuren dieser Derivate mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure erhitzt. — 10 k Di-o-nitroanthrachinon, 10 k krystallisirte Borsäure und 200 bis 300 k Schwefelsäure von 66° B. (92 bis 93 Proc. H_2SO_4) werden in einem emaillirten Kessel unter Umrühren erhitzt. Bei 220 bis 230° beginnt eine ziemlich heftige Reaction, wobei die Temperatur auf 250 bis 260° steigt. Nach Beendigung der Reaction lässt man abkühlen, giesst die Schmelze in 30 hl kaltes Wasser, kocht auf und filtrirt vom abgeschiedenen Farbstoff ab und wäscht mit Wasser neutral.

Nach dem Zusatzpat. 81 244 werden 10 k Anthrachinon in 200 k Schwefelsäure von 66° B. gelöst und 10 k scharf getrockneter Natronsalpeter eingerührt. Das Nitrirgemisch wird auf 60 bis 80° erwärmt und etwa 12 Stunden bei dieser Temperatur sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit ist die Nitrirung beendet und die Mischung wird nun mit 5 k krystallisirter Borsäure versetzt und unter beständigem Umrühren langsam auf 190 bis 200° erhitzt. Die Reaction verläuft hierbei in ruhiger Weise und ist nach etwa 3 bis 4 Stunden beendet. Nach dem Erkalten wird das violettgefärbte Reactionsproduct in Wasser gegossen, filtrirt und neutral gewaschen. Der so erhaltene Farbstoff ist im wesentlichen identisch mit dem nach dem Beispiel des Hauptpatentes erhaltenen und färbt chromgebeizte Wolle in violettblauen Tönen an. (Vgl. Z. angew. 1895, 390).

Nach dem ferneren Zusatzpat. Nr. 83 655 werden 10 k Nitroamidoanthrachinon, 10 k krystallisirte Borsäure und 200 k Schwefelsäure von 66° B. auf 200 bis 220° so lange erhitzt, bis die Schmelze eine tief blauviolette Farbe angenommen hat und keine weitere Reaction mehr bemerkbar ist. Man lässt erkalten, giesst in 2 hl Wasser, kocht auf und filtrirt den abgeschiedenen Farbstoff ab. Derselbe zeigt im Wesentlichen dieselben Eigenschaften, wie das nach dem Beispiel des Hauptpatentes

erhaltene Product und besteht wie dieses aus viel Hexaoxyanthrachinon und (je nach der Stärke der angewendeten Schwefelsäure) variablen Mengen von stickstoffhaltigen Oxyanthrachinon-Farbstoffen. — Ersetzt man das Nitroamidoanthrachinon durch Tetranitroanthrachryson, so erhält man einen Farbstoff, der sich in Natronlauge mit violetter, in concentrirter Schwefelsäure mit violettblauer Farbe und braunrother Fluorescenz löst, sowie ein charakteristisches Hexaoxyanthrachinonspectrum zeigt und Chrombeizen violettblau anfärbt.

Nach dem ferneren Zusatzpat. 83 085 wird empfohlen, dass man das Dinitroanthrachinon in concentrirte Schwefelsäure einrührt, darauf die Borsäure und das anzuwendende Amin oder dessen Salz zufügt. Ein wesentlicher Umstand bei vorliegendem Verfahren ist ferner die gleichzeitige Anwendung der Borsäure, indem nur durch deren Mitwirkung technisch brauchbare Farbstoffe erhalten werden. 10 k Di-o-nitroanthrachinon, 200 k Schwefelsäure von 66° B. und 5 k krystallisirte Borsäure werden gemischt und hierzu 2,5 k Anilin gegeben. Man erhitzt das Ganze unter Umrühren während etwa $1^1/_2$ Stunden auf 180 bis 200°, lässt erkalten, giesst in Wasser, erhitzt zum Kochen und filtrirt den als dunkelvioletten Niederschlag abgeschiedenen Farbstoff ab.

Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Farbstoffe der Alizarinreihe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 79 680), besteht darin, dass man Oxyanthrachinone bei Gegenwart von Ammoniak mit überschwefelsaurem Ammoniak oder anderen Salzen der Ueberschwefelsäure behandelt. Die Reaction geht in verdünnter wässeriger Lösung bei niedriger Temperatur sehr leicht von Statten und ist in kurzer Zeit beendet. Auf 1 Mol. Oxyanthrachinon verwendet man im allgemeinen 2 Mol. überschwefelsaures Ammoniak; der Umstand, dass so die Menge des anzuwendenden Sauerstoffes leicht bemessen werden kann, ist für die praktische Ausführung des Verfahrens ein Vortheil gegenüber demjenigen der Patentschrift 68 112. — 50 k einer 20proc. Alizarinbordeauxpaste werden in etwa 5 hl Wasser und 1 hl Ammoniak von 20 Proc. gelöst. In diese Lösung lässt man nach und nach unter gutem Umrühren eine Lösung von 8,5 k überschwefelsaurem Ammoniak in 50 bis 100 *l* Wasser einlaufen. Die eintretende Reaction gibt sich durch Steigen der Temperatur zu erkennen und wird zweckmässig durch Einwerfen von Eis gemässigt. Sie ist beendet, wenn eine mit Säure ausgefällte Probe sich in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe auflöst. Man fällt alsdann das Ganze mit Salz- oder Schwefelsäure aus, filtrirt den als dunkel purpurfarbigen Niederschlag abgeschiedenen Farbstoff ab und wäscht mit Wasser neutral.

Oxydationsproducte des Bromalizarins derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 81 965). Dem Verfahren der Patentschrift 60 855 lassen sich mit gleichem Erfolge die Bromsubstitutionsproducte des Alizarins unterwerfen. Das Verfahren sowie der Verlauf der Reaction sind in diesem Falle die gleichen wie im Hauptpatente. Desgleichen unterscheiden sich auch die Endproducte von den Ausgangs-

producten in derselben Weise, wie im Hauptpatente angegeben; sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit wesentlich blauerer Farbe und färben Thonerde- und Chrombeizen in bedeutend blaueren Tönen an, als die entsprechenden Ausgangsmaterialien. 10 k trockenes Monobromalizarin werden in 100 bis 200 k rauchender Schwefelsäure von 70 bis 80 Proc. Anhydridgehalt gelöst und diese Mischung einige Tage bei einer Temperatur von 25 bis 40° stehen gelassen. Man giesst hierauf die Schmelze entweder direct oder nach vorherigem Mischen mit etwa der doppelten Menge Schwefelsäuremonohydrat auf Eis. Der abgeschiedene Schwefelsäureäther des neuen Farbstoffes ist dem des Alizarinbordeaux sehr ähnlich; er löst sich violettblau in Natronlauge, blauviolett in Ammoniak, violettroth in concentrirter Schwefelsäure. Er wird in bekannter Weise in den Farbstoff selbst übergeführt, also entweder direct durch Erhitzen mit wasserhaltigen Säuren, z. B. Schwefelsäure von 60° B., oder durch Kochen der alkalischen Lösung mit verdünnten Säuren. Der so erhaltene Farbstoff, Bromalizarinbordeaux, ist dem Alizarinbordeaux selbst äusserst ähnlich; er löst sich violett in concentrirter Schwefelsäure, blau in Natronlauge, violettroth in Ammoniak, färbt Thonerdebeizen bordeaux, Chrombeizen violettblau an.

Zur Herstellung einer Amidosulfosäure des Alizarinbordeaux werden von denselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 82 346) 50 k einer 20proc. Alizarinbordeauxpaste in 15 hl Wasser und 300 k 20proc. Ammoniakflüssigkeit gelöst. Dazu gibt man 30 k Ammoniumbisulfit, erhalten durch Uebersättigen von 20proc. Ammoniak mit schwefliger Säure, und hierauf eine Lösung von 18 k überschwefelsaurem Ammoniak in 1 hl Wasser. Man erwärmt das Ganze auf 40 bis 50°, bis eine Probe beim Ansäuern eine klare Lösung der Sulfosäure gibt und keinen Niederschlag mehr abscheidet. Man erhitzt dann zum Kochen säuert mit Schwefelsäure an und fällt nach dem Erkalten die Sulfosäure durch Kochsalz oder Chlorkalium aus. Getrocknet stellt der Farbstoff ein dunkles Pulver dar, welches sich in Wasser leicht mit blaurother Farbe löst. Die Lösung in Ammoniak ist violett, in Natronlauge blau, in concentrirter Schwefelsäure schön blauroth. Chromirte Wolle wird in blauen Tönen angefärbt.

Chinazin- und Oxazinfarbstoffe untersuchten eingehend R. Möhlau und K. Uhlmann (Lieb. Ann. 289, 90). — R. Mayer (Ber. deutsch. 1895, 2959) die Phtaleïngruppe, — B. Pawlewski (das. 2360) das Allofluoresceïn.

3. **Azofarbstoffe.** Diazofarbstoffe erhält die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 79 206) aus Benzodithiotoluidin. 35 k Benzodithiotoluidinsulfat werden in Wasser vertheilt und auf Zusatz von 125 k Salzsäure von 20° B. und einer Lösung von 14 k Nitrit bei gewöhnlicher Temperatur diazotirt. Die gelb gefärbte Lösung der Diazotirung wird filtrirt und man lässt dieselbe alsdann zu einer Lösung von 50 k β_1-naphtol-α_4-sulfosaurem Natron, welche mit 120 k Soda versetzt wurde, einlaufen. Es wird mehrere Stunden

lang gerührt, angewärmt, gefällt, filtrirt, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt Baumwolle und Wolle im Seifen- bez. Salzbade kirschroth. — Ersetzt man die β_1-Naphtol-α_4-sulfosäure durch äquivalente Mengen anderer Stoffe, so lassen sich eine Reihe direct färbender Farbstoffe von verschiedenen Nuancen erhalten. Von der Natur der einzuführenden Componenten hängt es dabei ab, ob die Farbstoffcombination in alkalischer, neutraler oder schwach saurer Lösung zu erfolgen hat. So färben z. B. die Farbstoffe aus Salicylsäure gelb, aus Naphtionsäure scharlachroth, aus α-Naphtoldisulfosäure ε violett und aus γ-Amidonaphtolmonosulfosäure graubraun (in alkalischer Lösung combinirt). Die aus der neuen Thiobase hergestellte Tetrazoverbindung kuppelt man zunächst mit 15 k Salicylsäure bei Gegenwart von 13 k Natronlauge und 120 k Soda. Sobald die Bildung des Zwischenproductes vollendet ist, fügt man eine Lösung von 25 k α_1-naphtol-α_2-sulfosaurem Natron hinzu. Die weitere Aufarbeitung erfolgt in bekannter Weise. Der Farbstoff färbt Baumwolle und Wolle roth. In analoger Weise lassen sich aus der neuen Base andere gemischte Farbstoffe von gelber, rother, violetter, brauner bis grauer Nuance herstellen.

Disazofarbstoffe aus Benzothiotoluidin derselben Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 79 207). 41,5 k Benzothiotoluidinsulfat werden in Wasser vertheilt und auf Zusatz von 125 k Salzsäure von 20° B. mit einer Lösung von 14 k Nitrit bei gewöhnlicher Temperatur diazotirt. Die gelb gefärbte Lösung der Diazoverbindung wird filtrirt; man lässt dieselbe alsdann zu einer Lösung von 50 k β_1-naphtol-α_4-sulfosaurem Natron, welche mit 120 k Soda versetzt wurde, einlaufen. Es wird mehrere Stunden lang gerührt, angewärmt, gefällt, filtrirt, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt Baumwolle und Wolle im Seifen- bez. Salzbade kirschroth. — Ersetzt man die β_1-Naphtol-α_4-sulfosäure durch äquivalente Mengen anderer Componenten, so lassen sich eine Reihe directfärbender Farbstoffe von verschiedenen Nuancen erhalten. So färben z. B. die Farbstoffe aus Salicylsäure gelb, aus Naphtionsäure scharlachroth, aus α-Naphtoldisulfosäure ε violett und aus γ-Amidonaphtolmonosulfosäure graubraun (in alkalischer Lösung combinirt). Die so aus der neuen Thiobase hergestellte Tetrazoverbindung combinirt man zunächst mit 15 k Salicylsäure bei Gegenwart von 13 k Natronlauge und 120 k Soda. Sobald die Bildung des Zwischenproductes vollendet ist, fügt man eine Lösung von 25 k α_1-naphtol-α_2-sulfosaurem Natron hinzu. Die weitere Aufarbeitung erfolgt in bekannter Weise. Der Farbstoff färbt Baumwolle und Wolle roth. (Vgl. Z. angew. 1895, 115.)

Rothen Azofarbstoff erhält dieselbe Actiengellschaft (D. R. P. Nr. 79 214) aus p-Amidophenylbenzthiazol. Wird in dem Verfahren des Pat. 63 951 das Dehydrothioxylidin durch das aus p-Tolidin, Anilin und Schwefel entstehende p-Amidophenylbenzthiazol ersetzt und die Diazoverbindung aus dieser Base mit α-Naphtol-ε-disulfosäure combinirt, so entsteht ein rother Azofarbstoff, welcher Baumwolle gelb-

lich rosa färbt; derselbe besitzt gegenüber Alkalien, Säure und Licht grosse Beständigkeit. — Nach dem ferneren Zusatzpat. Nr. 83 089 kann das Amidophenylbenzthiazol durch die nächst höhere homologe gemischte Thiobase ersetzt werden. Man erhält sie durch Erhitzen von m-Xylidin, Anilin und Schwefel. (Vgl. Z. angew. 1895, 580.)

Azofarbstoffe aus Amidotriazinen derselben Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 79 425). 30 k des Amidotriazins aus Benzaldehyd und Diamidoazobenzol werden mittels 7 k Nitrit in saurer Lösung diazotirt; die als Niederschlag ausgeschiedene schwer lösliche Diazoverbindung lässt man in eine bis zum Schluss alkalisch gehaltene Lösung von 35 k β-naphtoldisulfosaurem Natrium (R-Salz) einlaufen. Der gebildete Farbstoff scheidet sich nahezu völlig aus. Er färbt Wolle in saurem Bade schön roth. — In analoger Weise lassen sich rothe bis violettrothe Farbstoffe darstellen, wenn die Naphtoldisulfosäure durch andere Sulfosäuren der Naphtole, Dioxynaphtaline und Amidonaphtole ersetzt wird. (Vgl. Z. angew. 1895, 117.)

Substantive Disazofarbstoffe mittels $\beta_1 \beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure derselben Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 79 780). 21,2 k Tolidin werden in bekannter Weise in Tetrazoditolylsalz übergeführt. Die Lösung des letzteren gibt man zu einer mit essigsaurem Natron versetzten Lösung von 74 k $\beta_1 \beta_4$-naphtylendiamindisulfosaurem Natron. Es bildet sich sofort ein braunrother Niederschlag; nach einiger Zeit wärmt man an, macht durch Zusatz von Soda alkalisch und salzt den Farbstoff völlig aus. Derselbe erzeugt auf ungebeizter Baumwolle, sowie auf Wolle in salzhaltiger oder saurer Flotte eine rothe Nuance. Behandelt man die gefärbte Baumwolle im angesäuerten Bade mit Nitrit, so geht die Farbe in braunroth über und beim nachherigen Passiren durch eine Toluylendiaminlösung erhält man eine tiefkastanienbraune Färbung. Wird das Tolidin durch äquivalente Mengen Benzidin ersetzt, so entsteht ein Farbstoff, der mehr gelbrothe Nuancen liefert, während Dianisidin unter gleichen Verhältnissen zu einem blaurothen Farbstoff führt.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 80 070 wurde gefunden, dass die $\beta_1 \beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure, mit den Tetrazoverbindungen von p-Diaminen im Verhältniss von 1 Mol.: 1 Mol. combinirt, ein Zwischenproduct liefert, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und sich daher mit 1 Mol. eines Phenols, Amins, Amidophenols bez. einer Sulfo- oder Carbonsäure dieser Körper verbinden lässt. Die Fähigkeit der $\beta_1 \beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure, säurebeständige Farbstoffe zu liefern, kommt auch, soweit der zweite Component einen gegentheiligen Einfluss hat, in den mittels derselben hergestellten gemischten Farbstoffen zum Ausdruck; fernerhin lassen sich die letzteren auf der Faser gleichfalls diazotiren und entwickeln. — 18,2 k Benzidin werden in bekannter Weise in Tetrazodiphenyl übergeführt und die Lösung des letzteren zu einer mit essigsaurem Natron oder mit Soda versetzten Lösung von 37 k $\beta_1 \beta_4$-naphtylendiamindisulfosaurem Natrium gegeben; sobald die Bildung des

Zwischenproducts beendet ist, säuert man an an, gibt eine Lösung von 14,3 k α-Naphtylamin in der erforderlichen Menge Salzsäure zu und lässt längere Zeit rühren. Die gebildete Farbstoffsäure scheidet sich aus; sie wird durch Zusatz von Alkali gelöst und der Farbstoff mit Salz gefällt. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle, sowie Wolle in salzhaltiger Flotte roth; wird die mit demselben gefärbte Baumwolle mit Nitrit und verdünnten Säuren behandelt, so wird der Farbstoff auf der Faser diazotirt und liefert beim nachherigen Entwickeln mit m-Toluylendiamin ein Schwarzbraun.

Nach dem ferneren Zusatzpat. Nr. 82 724 wurde gefunden, dass sich ein werthvoller gemischter Farbstoff herstellen lässt, wenn das aus p-Diamin und $\beta_1 \beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure erhaltene Zwischenproduct mit 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_2$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure combinirt wird. Der so erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle violett; wird die mittels dieses Farbstoffes gefärbte Waare in schwach saurem Bade mit Nitrit behandelt und darauf hin in einer Lösung von m-Toluylendiamin entwickelt, so entsteht ein schönes, sehr volles und echtes Braun.

Zur Darstellung von Azofarbstoffen werden von derselben Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 80 421) 26,2 k p-Amidobenzol-azoamido-α-naphtalin mit Wasser und 60 k concentrirter Salzsäure angerührt und durch Zusatz einer Lösung von 14 k Nitrit diazotirt. Die tief orangefarbene Lösung der Tetrazoverbindung giesst man hierauf in eine Lösung von 63,4 k krystallisirtem naphtionsaurem Natron, welcher man einen Ueberschuss von essigsaurem Natron zugefügt hat. Man lässt die Mischung längere Zeit stehen, wärmt dann an, neutralisirt mit Soda und salzt den Farbstoff aus. Derselbe färbt Baumwolle schwarzviolett.

Tetrazoverbindung aus p-Amidobenzol-azoamido-α-naphtalin combinirt mit 2 Molecülen	Färbt ungebeizte Baumwolle
β-Naphtylamin-β-monosulfosäure Brönner	corinthfarben
α-Naphtol-α-monosulfosäure Nevile-Winther	graublau
α-Naphtoldisulfosäure S (Pat. 40 571)	blau
α-Naphtoldisulfosäure ε (Pat. 45 776)	blau
Dioxynaphtalinmonosulfosäure S (Pat. 67 829)	grünlichblau
β-Naphtoldisulfosäure R	violettblau
γ-Amidonaphtolmonosulfosäure (Pat. 53 076) alkalisch combinirt	blauschwarz
γ-Amidonaphtolmonosulfosäure (Pat. 53 076) sauer combinirt	grauviolett
γ-Amidonaphtoldisulfosäure (Pat. 53 023)	blauschwarz
Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure (Pat. 53 023)	violettschwarz.

Wollfarbstoffe derselben Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 81 915). Das nach dem Verfahren des Pat. 82 140 aus Chlor-o-nitrotoluol darstellbare Dichlortolidin liefert bei der Combination mit 2 Mol. von Mono- oder Disulfosäuren des β- bez. α-Naphtols bez. mit 1 Mol. dieser Säuren und 1 Mol. β-Naphtol rothe Tetrazofarbstoffe, welche sich durch grosse Echtheit gegen schweflige Säure und Wäsche, sowie durch Lichtechtheit auszeichnen. 21 k salzsaures Dichlortolidin werden in Wasser gelöst und zur Lösung 18 k concentrirte Salzsäure von 20° B.

hinzugefügt. Man kühlt hierauf mit Eis ab und lässt eine Lösung von 8,3 k Natriumnitrit zufliessen. Die so erhaltene Tetrazoverbindung gibt man hierauf zu einer Auflösung von 30 k α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron N. W. und 10 k Soda. Man kocht nach einigen Stunden auf, salzt den erhaltenen Farbstoff aus, presst und trocknet ihn. Dieser Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade roth. Ersetzt man das Natronsalz der α-Naphtol-α-monosulfosäure durch die gleiche Gewichtsmenge der Natronsalze von β-Naphtol-α-monosulfosäure (Bayer) oder β-Naphtol-δ-monosulfosäure (F-Säure), so erhält man Farbstoffe von gelberer Nuance.

Farbstoffe aus Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl derselben Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 80 095). Bei Pat. 40 954 wurde gefunden, dass sich auch die Monosulfosäure des Aethylbenzylanilins bez. Methylbenzylanilins mit Vortheil zur Herstellung von gemischten Disazofarbstoffen nach oben genanntem Verfahren verwenden lässt. Die Combination der Aethylbenzylanilin- bez. Methylbenzylanilinmonosulfosäure mit Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl kann entweder in sodaalkalischer oder in essigsaurer Lösung erfolgen; die aus den Tetrazoverbindungen und 1 Mol. der vorgenannten Säuren darstellbaren Zwischenproducte scheiden sich als dunkle Niederschläge aus und werden alsdann in bekannter Weise mit einem zweiten Componenten vereinigt. Technisch verwerthbare Farbstoffe wurden auf diese Art unter Anwendung folgender Stoffe erhalten:

Zwischenproduct aus Aethylbenzyl- bez. Methylbenzylanilinmonosulfosäure und Benzin gekuppelt mit:

Phenol	orange
Resorcin	bräunlich roth
o-Kresol	röthlich orange
Salicylsäure o-, p- oder m-Kresotinsäure	orange
β-Naphtylaminmonosulfosäure Br. β-Naphtylamindisulfosäure R	roth
β-Naphtylaminmonosulfosäure F	roth
β-Oxynaphtoësäure (Schmelzp. 216°)	braunviolett
α-Naphtol-α-monosulfosäure N. W. α-Naphtoldisulfosäure ε β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer) β-Naphtoldisulforäure R	corinth.

Disazofarbstoffe erhält dieselbe Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 82 966) aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure. 21,2 k Tolidin werden in bekannter Weise in die Tetrazoverbindung übergeführt, welche man alsdann in eine bis zum Schluss durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von 66 k Amidonaphtoldisulfosäure einlaufen lässt. Es bildet sich zuerst ein blauschwarzer Niederschlag, welcher sich nach einiger Zeit zum Theil mit blauer Farbe löst. Nach etwa zwölfstündigem Stehen unter Rühren wärmt man an und fällt den Farbstoff mittels Kochsalz völlig aus. Derselbe färbt Baumwolle im Salz- oder Seifenbade rein blau. Ersetzt man das Tolidin durch die äquivalente Menge Dianisidin oder Diphenetidin, so entstehen Farbstoffe von wesentlich grünstichigerer

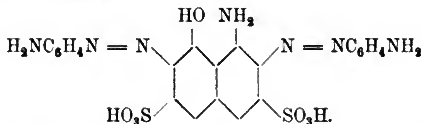
Nuance, während der unter Anwendung von Benzidin gebildete Farbstoff einen blauvioletten Ton besitzt.

Trisazofarbstoff aus Homologen des Diamidoazobenzols derselben Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 83 216). Bei weiterer Ausbildung des in Pat. 72 392 beschriebenen Verfahrens wurde gefunden, dass man an Stelle der dort genannten Sulfosäuren die Amidonaphtoldisulfosäure H verwenden und dergestalt einen werthvollen Farbstoff erhalten kann. — 9,6 k p-Amidobenzolazo-p-xylidin werden in 28,8 k concentrirter Salzsäure und 10 hl Wasser heiss gelöst. In die durch Eis gekühlte Lösung lässt man eine Auflösung von 5,5 k Nitrit in 80 *l* Wasser einlaufen; die so erhaltene Tetrazoverbindung läuft alsdann unter stetem Umrühren in eine Lösung von 30 k Amidonaphtoldisulfosäure H und 50 k Soda in 10 hl Wasser. Man lässt längere Zeit rühren, wärmt an und fällt den Farbstoff mittels Kochsalz aus; er wird gepresst und getrocknet; auf ungebeizter Baumwolle erzeugt er eine blaue Färbung. Durch Diazotiren auf der Faser und darauf folgende Combination mit Phenolen, Aminen u. s. w. lassen sich graue Töne erzeugen, von welchen besonders die mittels β-Naphtol erhaltenen sich durch Beständigkeit gegen Licht und Alkalien auszeichnen. (Vgl. Z. angew. 1895, 580.)

Primärer Disazofarbstoff derselben Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 84 145). 27,6 k g-Nitranilin werden in der üblichen Weise diazotirt und die Diazoverbindung zu einer kalt gehaltenen sodaalkalischen Lösung von 47,8 k $\beta_1\,\beta_2$-Amidonaphtol-β_3-monosulfosäure hinzugefügt. Nach beendeter Combination wird die Diazoverbindung aus weiteren 27,6 k p-Nitranilin zu oben erhaltener Lösung in Gegenwart von Natriumacetat zugegeben. Sobald dann alle Diazoverbindung in Reaction getreten ist, wird der ausgeschiedene, in kaltem Wasser unlösliche Körper abfiltrirt und gut ausgewaschen. Die auf diesem Wege erhaltene Paste wird in eine Lösung von 100 k Natriumsulfid eingetragen und die schon in der Kälte vor sich gehende Reaction durch Erwärmen auf 60 bis 70° beendigt. Beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil des Farbstoffes aus, der Rest wird durch Kochsalz niedergeschlagen. Der trockene Farbstoff bildet ein braunes, metallisch glänzendes Pulver, das sich mässig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser mit blaurother Farbe löst; auf Zusatz von Mineralsäuren wird die Farbstoffsäure in Form braunrother Flocken gefällt. In Alkohol ist der Farbstoff schwer löslich mit violettrother Farbe; concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit stumpfer, blauvioletter Farbe, die beim Verdünnen zunächst rothviolett und dann gelbroth wird. Er färbt ungebeizte Baumwolle in neutralem oder alkalischem Bade in violettrother Nuance, die durch Säuren gelbbraun wird. Der Farbstoff lässt sich sowohl in Substanz, als auch auf der Faser diazotiren. Die Diazoverbindung ist blauviolett. Durch Combination derselben mit Aminen und Phenolen werden blaue bis schwarze Farbstoffe erhalten, die durch Farbkraft und relative Echtheit ausgezeichnet sind. — Derselbe Farbstoff entsteht auch, wenn man 2 Mol.

diazotirtes Acetyl-p-phenylendiamin auf 1 Mol. $\beta_1 \beta_2$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure einwirken lässt und den entstandenen Farbstoff durch Kochen mit Alkalien oder Säuren verseift. (Vgl. Z. angew. 1895, 676.)

Polyazofarbstoffe derselben Actiengesellschaft (D.R.P. Nr. 84 390). Reducirt man den Azofarbstoff aus 2 Molecülen-p-Nitrodiazobenzol und 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H mit Schwefelnatrium oder ähnlich wirkenden Reductionsmitteln, so erhält man ein Product von folgender Constitution:



Dieselbe Verbindung kann auch erhalten werden durch Combination von 2 Molecülen diazotirten Acetyl-p-phenylendiamin mit 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H und Verseifung des entstehenden Körpers mit Alkalien oder Mineralsäuren. Sie ist in trockenem Zustande ein metallisch glänzendes schwarzes Pulver, das sich in Wasser mit indigoblauer, in concentrirter Schwefelsäure mit blauschwarzer Farbe löst, welche beim Verdünnen in Blau übergeht; bei stärkerem Wasserzusatz fällt der Farbstoff in blauen Flocken aus. Das Product färbt Baumwolle direct in schwarzgrünen Nuancen an. — Der Körper lässt sich durch Behandeln mit Nitrit leicht in eine Tetrazoverbindung überführen, die in Wasser mässig leicht mit schwarzblauer Farbe löslich ist und sich mit Aminen und Phenolen zu Farbstoffen vereinigt, welche durch eine ausgesprochene Affinität zur vegetabilischen Faser und durch grosse Licht- und Säureechtheit ausgezeichnet sind. — 14 k des durch obige Formel gekennzeichneten Farbstoffes werden mittels 3,5 k Nitrit und 20 k Salzsäure in die Tetrazoverbindung übergeführt; man lässt diese in eine immer alkalisch gehaltene Lösung von 6,1 k Toluylendiamin einlaufen. Der Farbstoff bildet sich sofort und scheidet sich als schwarzer Niederschlag aus. Nach längerem Stehen wärmt man auf und fällt den Farbstoff durch Zusatz von Kochsalzlösung aus; nach dem Trocknen erhält man ihn in Form eines schwarzen metallisch glänzenden Pulvers, das sich in Wasser mit blauschwarzer Farbe leicht löst. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in intensiv schwarzen Tönen an, die durch Tiefe der Nuance und durch grosse Lichtechtheit ausgezeichnet sind. Ersetzt man in dem angegebenen Beispiel das Toluylendiamin durch entsprechende Menge β-Naphtol, so erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle schwarzblau färbt.

Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffes derselben Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 84 461) besteht darin, dass man entweder 2 Mol. p-Nitrodiazobenzol mit 1 Mol. $\beta_1 \beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure combinirt und den entstandenen Farbstoff mit Schwefelnatrium reducirt oder dass

man 2 Mol. diazotirtes Acetyl-p-phenylendiamin auf 1 Mol. $\beta_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure einwirken lässt und den entstandenen Farbstoff durch Kochen mit Alkalien oder Säuren verseift. 27,6 k p-Nitranilin werden in der üblichen Weise in die Diazoverbindung übergeführt und diese zu einer kalt gehaltenen Lösung von 26 k $\beta_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure hinzugefügt. Es bildet sich sofort das einfache Combinationsproduct als ein rothbrauner Niederschlag, dessen Farbe unter Einwirkung des zweiten Molecüls Nitrodiazobenzolchlorids nach und nach in Violett übergeht. Nach etwa zweistündigem Rühren ist die Reaction beendet. Durch Zugabe von Natriumacetat kann dieselbe übrigens beschleunigt werden. Der Farbstoff wird filtrirt und gut ausgewaschen, die feine Paste wird darauf in eine Lösung von 50 k Natriumsulfid eingetragen und das Gemisch bei 60 bis 70° etwa 1 Stunde digerirt. Beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil des Farbstoffes aus, der Rest wird durch Kochsalz niedergeschlagen. Er färbt ungebeizte Baumwolle in neutralem oder alkalischem Bade in rothvioletter Nuance, die durch Säuren gelbbraun wird. Der Farbstoff lässt sich sowohl in Substanz als auch auf der Faser diazotiren. Die Diazoverbindung ist blauviolett. Durch Combination derselben mit Aminen und Phenolen werden blaue bis schwarze Farbstoffe erhalten, die durch Intensität, ausserordentliche Waschechtheit und durch Lichtbeständigkeit ausgezeichnet sind. Derselbe Farbstoff entsteht auch, wenn man 2 Mol. diazotirtes Acetyl-p-phenylendiamin auf 1 Mol. $\beta_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure einwirken lässt und den entstandenen Farbstoff durch Kochen mit Alkalien oder Säuren verseift.

Beständige Tetrazosalze der unterschwefligen Säure werden nach P. Becker (D. R. P. Nr. 80 652) durch Vereinigung der Chloride des Tetrazodiphenyls, Tetrazodianisols u. s. w. mit schwach alkalischen Lösungen von Natriumhyposulfit erhalten. Es scheiden sich sofort gelbe, voluminöse, in Wasser unlösliche Körper aus, die zu den Aminen, Phenolen und deren Sulfosäuren grosse Reactionsfähigkeit besitzen.

Sulfosaure Tetrazosalze. P. Becker (D. R. P. Nr. 81 039) empfiehlt ferner die Darstellung fester Salze des Tetrazodiphenyls und seiner Homologen durch Einwirkung der Chloride der Tetrazoverbindungen des Benzidins und seiner Homologen auf die Salze der Naphtalinsulfosäuren.

Monoazofarbstoff erhält die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 79 029) aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure G. Zur Herstellung der neuen Disulfosäure werden 10 k $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin bei 10 bis 15° in 40 k Schwefelsäure von 66° B. gelöst. Nach dem Eintragen des Dioxynaphtalins wird 45 bis 50 Minuten lang auf 50° erwärmt bez. so lange, bis eine Probe in Wasser klar löslich ist. Hierauf wird in 2 hl Eiswasser eingetragen und mit gesättigter Barythydratlösung neutralisirt. Nach dem Aufkochen wird filtrirt und das Baryumsulfat mit kochendem Wasser ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate,

welche eine nur schwache alkalische Reaction zeigen dürfen, werden auf etwa 250 *l* eingedampft. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich ein Baryumsalz ab, welches abfiltrirt und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen wird. Dieses Baryumsalz ist auch in heissem Wasser schwer löslich (Baryumsalz I) und enthält eine für die Farbstoffdarstellung werthlose $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure. Die vom Baryumsalz I abfiltrirte Mutterlauge wird weiter auf etwa 40 *l* eingedampft; beim Erkalten scheidet sich ein zweites Baryumsalz ab, welches im Gegensatz zu dem zuerst auskrystallisirten in heissem Wasser leicht löslich ist (Baryumsalz II) und eine für die Farbentechnik werthvolle $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure enthält, welche bei der Combination mit Diazobenzol sowohl in essigsaurer, als in alkalischer Lösung einen rothen Wollfarbstoff bildet. Durch Lösen der Baryumsalze in kochendem Wasser und durch Umsetzung derselben mit Soda oder Glaubersalz lassen sich die entsprechenden Natriumsalze gewinnen. — Die dem Baryumsalz II entsprechende Säure wird als $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure G bezeichnet.

Azofarbstoff aus Dioxynaphtalindisulfosäure R. Nach Angabe derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 79 030) entsteht bei der Sulfonirung des α_1-α_4-Dioxynaphtalins eine zweite $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure, deren Combinationen mit Diazoverbindungen in gleicher Weise durch ausserordentliche Schönheit sich auszeichnen, wie die Farbstoffderivate der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure G. Nach Abscheidung der als Baryumsalz II bezeichneten Disulfosäure verbleibt in der Mutterlauge ein drittes Baryumsalz (das Baryumsalz III), welches sich auch in kaltem Wasser leicht löst und durch Verdampfen der Lösung gewonnen werden kann. Durch Lösen der Baryumsalze in kochendem Wasser und durch Umsetzung derselben mit Soda oder Glaubersalz lassen sich die entsprechenden Natriumsalze gewinnen. Die dem Baryumsalz III entsprechende Säure wird als $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure R bezeichnet. Bei der Combination mit Diazobenzol gibt die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure R sowohl in essigsaurer, als in alkalischer Lösung einen rothen Wollfarbstoff.

Azofarbstoffe, welche sich von der Amidonaphtolsulfosäure des Pat. 62 289 ableiten, beschreibt dieselbe Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 80 234). Eine aus 20 Th. sulfanilsaurem Natron, 30 Th. Salzsäure und 7 Th. Nitrit nach bekannter Methode dargestellte Lösung von Diazobenzolsulfosäure wird in 24 Th. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure des Pat. 62 289, welche in der 100fachen Menge Wasser gelöst bez. suspendirt sind, eingetragen. Man rührt, bis eine Probe aufgekocht keine Stickstoffentwickelung mehr zeigt. Beim Aufkochen geht der Farbstoff in Lösung; nach Zusatz von $^1/_5$ des Gesammtvolumens concentrirter Salzlösung lässt man erkalten, wobei der Farbstoff in krystallinischer Form sich ausscheidet; man filtrirt, presst und trocknet. Der so dargestellte Farbstoff wird mit der sechsfachen Menge seines Gewichts einer Natronlauge von 40° B. in offenem Gefäss oder in einem Autoclaven auf 120 bis 130° erhitzt, bis die in Wasser anfangs blauroth lösliche Schmelze

eine constant bleibende gelbrothe Lösung gibt. Man trägt hierauf die Schmelze in überschüssige verdünnte Schwefelsäure (25 Proc. H_2SO_4 enthaltend) ein und versetzt die zum Kochen erhitzte tiefrothe Lösung mit Kochsalz. Der Farbstoff scheidet sich in krystallinischer Form aus, nach dem Abkühlen wird derselbe auf dem Filter gesammelt, gepresst und getrocknet. Derselbe färbt Wolle in saurem Bade roth.

Zur Darstellung von Diazo- und Tetrazoverbindungen aus Nitrosaminen primärer aromatischer Verbindungen soll man nach Angabe derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 80263) diese Nitrosamine oder deren Salze mit der für die Bildung der Säuresalze der Diazo- bez. Tetrazoverbindungen sich berechnenden Menge oder mit einem Ueberschuss von verdünnter Säure versetzen und damit verrühren, bis eine Probe die Anwesenheit von Nitrosamin nicht mehr erkennen lässt.

Die Darstellung von gelben bis gelbrothen substantiven Farbstoffen aus Nitro-m-phenylendiamin geschieht von derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 80973) durch Paarung desselben mit zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe dienenden sulfonirten p-Diaminen und sulfonirten Thiotoluidinderivaten. 34,4 k Benzidindisulfosäure (Griess) werden in der nöthigen Menge Alkali und 2 hl Wasser heiss gelöst, nach dem Erkalten mit einer Lösung von 14 k Natriumnitrit in 2 hl Wasser versetzt und das Gemisch in 160 k Salzsäure vom spec. Gew. 1,15 mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt, unter Rühren einlaufen gelassen. Nach 5 Stunden gibt man hierzu eine 50 bis 60° heisse Lösung von 32 k Nitro-m-phenylendiamin, 2 hl Wasser und 58 k Salzsäure vom spec. Gew. 1,15, hierauf 112 k krystallisirtes Natriumacetat in 336 *l* Wasser gelöst. Man lässt diese Mischung weitere 3 Stunden rühren, versetzt dann allmählich mit einer Lösung von 170 k calcinirter Soda in 10 hl Wasser und rührt noch weitere 24 Stunden. Alsdann filtrirt man den abgeschiedenen Farbstoff ab, presst und trocknet.

Nach dem Zusatzpat. 83534 kann man an Stelle von Nitro-m-phenylendiamin hier Nitro-m-toluylendiamin mit zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe dienenden sulfonirten p-Diaminen und sulfonirten Thiotoluidinderivaten paaren.

Schwarze Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 81241). 20 k $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure werden unter Zusatz von 62 k calcinirter Soda in 5 hl heissen Wassers gelöst; nach dem Abkühlen gibt man 500 k Eis hinzu und lässt in die eiskalt gehaltene Lösung eine Lösung von p-Diazoanisolchlorid einlaufen, welche nach bekannter Methode dargestellt ist aus 20 k p-Anisidin, 50 k Salzsäure (30 Proc. HCl enthaltend), 3 hl Wasser, 300 k Eis und 11 k Natriumnitrit. Zur Vollendung der Farbstoffbildung wird bei 0° bis + 10° 24 Stunden lang gerührt; hierauf kocht man auf, fällt den gebildeten Disazofarbstoff durch Zusatz von wenig Kochsalz, filtrirt heiss von der rothgefärbten Mutterlauge ab, presst den Rückstand und trocknet. (Z. angew. 1895, 392.)

Nitrosamine primärer aromatischer Amidoverbindungen derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 81202). Man soll statt Lösungen von Diazoverbindungen solcher aromatischen Basen, welche eine oder mehrere Halogene oder verschiedene solcher Gruppen gleichzeitig enthalten, hier die Sulfoxyl- oder Carboxylderivate solcher Basen oder die Tetrazoverbindungen von substituirten Diaminen nach Pat. 78874 verwenden. — 10 Th. einer 25proc. Paste der Diazonitrobenzolsulfosäure aus o-Nitranilin-p-sulfosäure ($NH_2 : NO_2 : SO_3H = 1:2:4$) werden unter Rühren in eine Lösung von 20 Th. Kalihydrat in 20 Th. Wasser eingetragen. Die sofort erhaltene gelbrothe Ausscheidung stellt das Kalisalz der o-Nitrophenylnitrosaminsulfosäure dar, es gibt mit β-Naphtolnatrium keinen Farbstoff. — Bei Anwendung einer etwa 18proc. Aetznatronlösung an Stelle der in obigem Beispiel angegebenen Aetzkalilösung erhält man das entsprechende, in goldglänzenden Blättchen krystallisirende Natronsalz. — Ersetzt man die Diazoverbindung der o-Nitranilinsulfosäure durch eine möglichst concentrirte Lösung einer entsprechenden Menge der Diazoverbindung der m-Nitranilin-p-carbonsäure ($\overset{1}{NH_2} : \overset{3}{NO_2} : \overset{4}{COOH}$), so erhält man die auch in hochprocentigen Aetzlaugen äusserst leicht löslichen Alkalisalze der m-Nitrophenylnitrosamin-p-carbonsäure, deren Abscheidung in Folge der Leichtlöslichkeit schwer gelingt. — Bei Anwendung der Tetrazoverbindung des m-Dinitrobenzidins ($NH_2 : NO_2 = 1:2$) erhält man die gleichfalls sehr leicht löslichen Alkalisalze des m-Dinitrodiphenyldinitrosamins. Bei allen diesen Diazo- bez. Tetrazoverbindungen vollzieht sich die Umwandlung in die Nitrosamine im Moment des Eintragens in die kalten Lösungen der Aetzalkalien, ein Erwärmen ist zur Vollendung der Reaction nicht nöthig.

Nach dem ferneren Zusatzpat. 81203 lassen sich auch die Diazoverbindungen der durch eine oder mehrere Nitrogruppen oder mehrere Halogene oder beide Gruppen zugleich substituirten Basen verwenden. Man erhält alsdann die entsprechenden substituirten Nitrosamine, welche sowohl für die Darstellung von Farbstoffen vermittels der daraus leicht herstellbaren Diazoverbindungen, als zur Entwickelung von Farbstoffen auf der Faser, sowie auch zur Darstellung von secundären Basen dienen sollen. (Vgl. Z. angew. 1895, 651.)

Zur Darstellung von Alkali- bez. Erdalkalisalzen primärer aromatischer Nitrosamine werden nach Angabe derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 81134) 160 Th. p-Dichloranilin, dargestellt durch Nitriren und Reduciren von p-Dichlorbenzol, mit 350 Th. Salzsäure und 800 Th. Wasser heiss gelöst. Die beim Abkühlen breiartig erstarrende Masse wird unter Rühren nach Zugabe von 300 Th. Eis mit einer Lösung von 75 Th. Natriumnitrit in 150 Th. Wasser diazotirt. Die erhaltene 10proc. Diazochloridlösung wird filtrirt und rasch eingerührt in eine 45° warme Lösung von 2400 Th. calcinirter Soda in 10000 Th. Wasser. Nach geschehener Umwandlung in das Nitrosamin, welche, wie durch

die Naphtolprobe leicht festzustellen ist, augenblicklich erfolgt, wird die gelbe Lösung des Dichlorphenylnitrosaminnatriums filtrirt. Zur Abscheidung des in Wasser sehr leicht löslichen Salzes versetzt man diese Lösung mit festem Aetznatron, bis eine abgekühlte Probe bei längerem Stehen eine Krystallisation kleiner Nadeln abscheidet. Dieselben lösen sich leicht in Wasser und geben mit β-Naphtolnatrium in alkalischer Lösung keinen Farbstoff; wird die Mischung aber mit Essigsäure angesäuert, so erhält man ein schönes, in Wasser unlösliches Gelbroth. Beim Eintragen von p-Dichlordiazobenzolchlorid in kalte Sodalösung findet die Umwandlung in das Nitrosamin gleichfalls statt, jedoch ist die Reaction weniger glatt und darum die Anwendung warmer Sodalösung vorzuziehen.

Disazofarbstoffe derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 79327). 21,2 k Tolidin (bezw. 24,4 k Dianisidin) werden in bekannter Weise diazotirt, die Reactionslösung mit einer kalten verdünnten Sodalösung alkalisch gemacht und dann sofort mit einer gleichfalls sodaalkalischen Lösung von 24 k α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure versetzt. Die Bildung des in Form eines schwärzlichen Niederschlags sich abscheidenden Zwischenkörpers ist binnen Kurzem beendet. Zu der so erhaltenen Suspension setzt man nach kurzem Stehen eine Lösung von 25 k α_1-naphtol-α_2-sulfosaurem Natron und rührt 12 Stunden. Alsdann kocht man auf, salzt aus, presst und trocknet. Der mit Tolidin dargestellte Farbstoff färbt Baumwolle direct blauviolett. Er löst sich in Wasser mit blauvioletter Farbe; auf Zusatz von Mineralsäuren entsteht ein blauvioletter Niederschlag; Zusatz von wenig Alkali verändert die Farbe der wässerigen Lösung nicht, viel Alkali macht sie etwas röther. Die Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rein blau. Der entsprechende Dianisidinfarbstoff färbt Baumwolle direct grünblau; er löst sich in Wasser mit rein blauer Farbe; auf Zusatz von Mineralsäuren entsteht ein rothvioletter Niederschlag; Zusatz von wenig Alkali verändert nicht, viel Alkali färbt röther; in concentrirter Schwefelsäure löst der Farbstoff sich mit blaugrüner Farbe. — Aehnliche Farbstoffe erhält man aus Benzidin, 1 Mol. α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure und: α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure (violett), α-Naphtylamin (violett), m-Toluylendiamin (braunviolett), $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin (violett), β-Oxynaphtoësäure (Schmelzp. 216°, blau), sowie aus Tolidin oder Dianisidin, 1 Mol. der genannten Säure und 1 Mol. α_1-Naphtol-α_3-sulfosäure (blau bezw. grünblau).

Disazofarbstoffe aus γ-Amidonaphtolsulfosäure, die als p-Diamin die $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure enthalten, werden von L. Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 79910) als Halbwollfarbstoffe empfohlen. Zu der aus 30,2 k $\alpha_1\alpha_2$-amidoacetnaphtalid-β_3-sulfosaurem Natron erhaltenen Diazoverbindung lässt man eine 50° warme Lösung von 14,3 k α-Naphtylamin in 12 k Salzsäure (21° B.) und 250 *l* Wasser hinzufliessen. Bei gutem Rühren vollendet sich die Reaction in etwa 12 Stunden; die ausgeschiedene Farbstoffsäure wird dann abfiltrirt und

mit 5 hl einer 10proc. Natronlauge 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Zu der angesäuerten Lösung gibt man alsdann 14 k Nitrit und lässt in der Kälte unter gutem Rühren 2 bis 3 Stunden stehen. Die entstandene Tetrazo-azoverbindung wird in eine alkalisch gehaltene Lösung von 25 k $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure (γ) eingetragen. Hierbei scheidet sich der gebildete Farbstoff als dunkelgefärbter Niederschlag aus. Er färbt animalische und vegetabilische Faser blauschwarz. Nach diesem Verfahren lassen sich eine grosse Anzahl analoger Combinationen herstellen. Die Farbstoffe färben Wolle in saurem oder neutralem Bade an, eignen sich aber auch zum Färben ungebeizter Baumwolle. Diese Eigenschaft der Farbstoffe beruht darauf, dass sie ihrer Constitution nach einerseits Körper der Naphtolschwarzgruppe, andererseits aber auch Derivate der Diaminschwarzgruppe sind. Die besonderen Nuancen der einzelnen Combinationen ergeben sich aus folgender Tabelle:

$\alpha_1\alpha_2$-Amidoacetnaphtalid-β_3- (bez. β_4-) sulfosäure diazotirt und combinirt mit:	dann verseift, diazotirt und combinirt mit γ-Amidonaphtolsulfosäure
β-Naphtol	rothblau
α-Naphtol-α-monosulfosäure	rothblau
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure	blau
α-Naphtylamin	blauschwarz
$\alpha_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure	blauschwarz
$\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure	blauschwarz.

Direct färbende Disazofarbstoffe, die den in Pat. 55 648 beschriebenen, aus γ-Amidonaphtolsulfosäure hergestellten Farbstoffen in ihren Eigenschaften nahe stehen, lassen sich nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 80 003) aus derjenigen β-Amidonaphtoldisulfosäure erhalten, welche aus der der β-Naphtoltrisulfosäure des Pat. 22 038 entsprechenden β-Naphtylamintrisulfosäure in der Alkalischmelze (Pat. 53 023) entsteht. Von besonderem Werth sind die in alkalischer Lösung gebildeten schwarzen Farbstoffe. — 18 k Benzin werden diazotirt und mit der alkalischen Lösung von 70 k β-Amidonaphtoldisulfosäure vermischt. Nach einigen Stunden ist der Farbstoff gebildet, er scheidet sich als schwarzer Niederschlag aus. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz, er ist leichter löslich als das Diaminschwarz (aus der γ-Monosulfosäure) und die Färbungen sind daher weniger waschecht. Man kann jedoch die Thatsache benutzen, dass die alkalisch gebildeten Amidonaphtolfarben eine freie Amidogruppe enthalten und diazotirbar sind, demgemäss den Farbstoff auf der Faser diazotiren und die Diazoverbindung mit Phenolen oder Aminen combiniren, um auf solche Weise echtere Färbungen zu erzielen. Dem Benzidin analog reagiren andere p-Diamine, wie z. B. o-Tolidin. Der betreffende Farbstoff färbt schwarzblau und zeigt das gleiche Verhalten wie der Benzidinfarbstoff. — Der Zwischenkörper aus 18,4 k (1 Aeq.) Benzidin und 24 k (1 Aeq.) γ-Amidonaphtolsulfosäure wird in alkalischer Lösung mit 33 k (1 Aeq.) der β-Amidonaphtoldisulfosäure combinirt. Der Farbstoff färbt

blauschwarz. Er ist gut löslich und die Färbungen sind genügend waschecht.

Primäre Disazofarbstoffe. Nach Casella & Cp. (D.R.P. Nr. 81 843) lassen sich an Stelle der in Pat. 65 651 angegebenen Diazokörper, die allmählich mit der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure H zu primären Disazofarbstoffen combinirt worden sind, auch die Diazoderivate des geschwefelten p-Toluidins und m-Xylidins bez. deren Sulfosäuren verwenden. Die Farbstoffe zeigen eine grössere Affinität zur Baumwollfaser und grössere Waschechtheit. Die Diazoverbindung von 1 Mol. Dehydrothiotoluidinsulfosäure oder Primulin wird bei Gegenwart von wenig Mineralsäure mit 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H zusammengebracht. Nach etwa 12 Stunden ist der Farbstoff fertig gebildet; derselbe ist schwarzviolett und in Wasser ziemlich löslich. Durch Hinzufügen von Soda wird die Flüssigkeit alsdann alkalisch gemacht, wobei der Farbstoff mit violetter Farbe in Lösung geht. Man fügt nunmehr die Lösung der Diazoverbindung von 1 Mol. p-Nitranilin hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich sofort grün. Der gebildete Disazofarbstoff wird mit Kochsalz gefällt. Er färbt ungebeizte Baumwolle dunkelgrün. — Wird an Stelle der Sulfosäuren des geschwefelten p-Toluidins Dehydrothioxylidinsulfosäure verwendet, so erhält man einen Farbstoff von gleichen Färbeeigenschaften. Das p-Nitranilin kann durch beliebige andere Basen ersetzt werden. Z. B. liefern die Diazoderivate der folgenden Basen brauchbare Combinationen.

Farbstoff aus	färbt Baumwolle
Anilin (an zweiter Stelle combinirt)	blaugrün
o-Nitranilin (an zweiter Stelle combinirt)	grün
m-Nitrotoluidin (an zweiter Stelle combinirt)	blaugrün
β-Naphtylamin (an zweiter Stelle combinirt)	dunkelgrün
Naphtionsäure (an zweiter Stelle combinirt)	dunkelgrün
Benzidin-azo-Salicylsäure (an zweiter Stelle combinirt)	grün.

Polyazofarbstoffe. Von Casella & Cp. (D.R.P.Nr. 81836) wurde eine weitere Anzahl von Farbstoffen, welche sich aus Tetrazokörpern und γ-Amidonaphtolsulfosäure ableiten, dargestellt. a) Einen violettschwarzen Farbstoff erhält man, wenn man an Stelle von Benzidin das p-Phenylendiamin (nach dem von Griess, Ber. deutsch. 19, 319, angegebenen Verfahren) doppelt diazotirt und mit γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung combinirt. Das Verfahren entspricht den in Pat. 55 648 gegebenen Beispielen. — b) 1 Mol. Acet-p-phenylendiamin wird mit 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung verbunden und die Acetylgruppe durch Kochen mit Lauge in bekannter Weise abgespalten. Das so erhaltene Product wird mit 2 Mol. Nitrit diazotirt und die Tetrazoverbindung in alkalischer Lösung mit 2 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure verbunden; der Farbstoff färbt Baumwolle schwarz. Das Verfahren ist analog dem in Pat. 67 104 beschriebenen Beispiel. Den gleichen Farbstoff erhält man, wenn man p-Nitranilin diazotirt, mit γ-Amidonaphtolsulfosäure alkalisch verbindet, das Product mit Schwefelammonium reducirt, dann wie oben tetrazotirt und com-

binirt. — c) 1 Mol. Benzidinmonosulfosäure wird in die Tetrazoverbindung übergeführt, diese wird mit 1 Mol. α-Naphtylamin zum Zwischenkörper vereinigt, letzterer wird mit 1 Mol. Nitrit diazotirt und der gebildete Tetrazokörper mit 2 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung combinirt. Der Farbstoff färbt Baumwolle blauschwarz. — d) Acet-p-phenylendiamin wird diazotirt und mit 1 Mol. α-Naphtol-α-sulfosäure combinirt, die Acetylgruppe wird abgespalten, wiederum diazotirt und in alkalischer Lösung mit 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure combinirt. Das Verfahren entspricht demjenigen des Pat. 57 857. Der Farbstoff färbt violettschwarz. (Vgl. Z. angew. 1895, 391.) — e) Ersetzt man in dem Verfahren des Patentes 57 857 das Dioxynaphtalin durch Dioxynaphtalindisulfosäure G oder S, so erhält man analoge Farbstoffe von folgenden Nuancen:

	Farbstoff aus γ-Amidonaphtolsulfosäure und Dioxynaphtalinmonosulfosäure in alkalischer Lösung combinirt	
	G	S
Benzidin	tiefschwarz	blauschwarz
Tolidin	schwarz	blauschwarz
Diamidoäthoxydiphenyl	blauschwarz	schwarzblau
Diamidodiphenoläther	blauschwarz	schwarzblau.

Trisazofarbstoffe mit γ-Amidonaphtolsulfosäure von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 82 072). Im Pat. 67 104 (J. 1893, 632) ist die Einwirkung solcher p-Tetrazokörper auf die γ-Amidonaphtolsulfosäure beschrieben, welche eine Azogruppe enthalten. Derartige Verbindungen erhält man bekanntlich, wenn man Tetrazoverbindungen des Benzidins und seiner Analogen, wie Tolidin, p-Phenylendiamin, Benzidinsulfosäure, mit 1 Aeq. α-Naphtylamin verbindet und die entstehenden Zwischenkörper weiter diazotirt. Nun ist in Pat. 58 306 gezeigt, dass an Stelle des α-Naphtylamins in analogen Fällen der α_1-Amido-β_1-naphtoläther verwendet werden kann. Diese Substitution lässt sich auch hier ausführen. Besonders werthvoll sind folgende Combinationen:

Tetrazoverbindung von:	Verbunden mit:	Nuance:
Benzidin	1 Molecül α_1-Amido-β_1-naphtoläther und 2 Molecüle γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung	blauschwarz
Tolidin		blauschwarz
Methylbenzidin		blauschwarz
Diamidoäthoxydiphenyl		tiefschwarz
Diamidodiphenoläther		tiefschwarz
Benzidinmonosulfosäure		blauschwarz.

18,2 k Benzidin werden mit 14 k Nitrit in die Tetrazoverbindung übergeführt. Diese wird in die verdünnte Lösung von 22,5 k salzsaurem α_1-Amido-β_1-naphtoläther eingetragen. Nach kurzer Zeit ist die Bildung des violettgefärbten Zwischenkörpers beendet, man gibt dann 7 k Nitrit hinzu und trägt, sobald die violette Farbe sich in braunroth verwandelt hat, die Tetrazoverbindung in die alkalisch gehaltene Lösung von 50 k γ-Amidonaphtolsulfosäure ein. Der Farbstoff bildet sich sofort und scheidet sich vollständig aus. (Vgl. Z. angew. 1895, 391.)

Disazofarbstoffe aus Chlornaphtol von L. Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 82283) verdanken der β_1-Chlor-$\alpha_4\beta_3$-naptholsulfosäure die grosse Wasch- und Lichtechtheit, sowie Beständigkeit gegen Alkalien. 24 k γ-Amidonaphtolsulfosäure werden in alkalischer Lösung mit einer Lösung von 7 k Nitrit vermischt und das Gemisch in 40 k Salzsäure, die mit Eis auf 0° gekühlt war, eingetragen. Man gibt dann eine Lösung von 10 k Kupferchlorür in concentrirter Salzsäure hinzu und lässt bei 10 bis 20° 12 Stunden stehen. Nach dem Ausfällen des Kupfers mittels Schwefelwasserstoff kann die filtrirte Flüssigkeit unmittelbar zur Farbstoffdarstellung dienen. Die Disazofarbstoffe aus dieser Säure zeigen die gleiche hervorragende Lichtechtheit und Alkalibeständigkeit, wie die Farbstoffe aus der γ-Amidonaphtolsulfosäure selbst, unterscheiden sich jedoch von letzteren durch ihre klarere blaue Nuance und sind selbstverständlich nicht diazotirbar. Die Herstellung der Disazofarbstoffe erfolgt entweder in der Weise, dass 2 Aeq. der Säure mit 1 Aeq. eines Tetrazokörpers combinirt werden, oder indem durch Vereinigung äquivalenter Mengen ein Zwischenkörper erzeugt und dieser mit Aminen, Phenolen oder Amidonaphtolen vereinigt wird. — 23 k p-Diamidoäthoxydiphenyl (Pat. 44209) werden tetrazotirt und die Tetrazoverbindung in die alkalische Lösung von 56 k β_1-Chlor-$\alpha_4\beta_3$-naphtolsulfosäure eingetragen. Nach 12 Stunden erwärmt man auf 60° und filtrirt den ausgeschiedenen Farbstoff ab. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle dunkelblau. Analoge blaue Farbstoffe erhält man aus anderen p-Diaminen. — Oder: 21,2 k Tolidin werden tetrazotirt und zu der sauren Lösung der Tetrazoverbindung 28 k β_1-Chlor-$\alpha_4\beta_3$-naphtolsulfosäure hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird dann in eine kalt gehaltene Lösung von überschüssiger Soda eingetragen. Der Zwischenkörper bildet sich sofort; man gibt dann eine Lösung von 24 k γ-Amidonaphtolsulfosäure hinzu. Der Farbstoff ist nach kurzer Zeit fertig gebildet. Er färbt ungebeizte Baumwolle schwarzblau. — In diesem Beispiel kann man auch ebenso gut von dem in Pat. 57857 beschriebenen Zwischenproduct aus 1 Aeq. Tetrazoditolyl und 1 Aeq. γ-Amidonaphtolsulfosäure ausgehen und dieses mit β_1-Chlor-$\alpha_4\beta_3$-naphtolsulfosäure combiniren; 19,4 k Benzidin werden tetrazotirt und die saure Lösung der Tetrazoverbindung mit einer Lösung von 28 k β_1-Chlor-$\alpha_4\beta_3$-naphtolsulfosäure vermischt. Man lässt dann das Gemisch in kalt gehaltene Sodalösung einlaufen, gibt 15 k Salicylsäure hinzu und lässt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der Farbstoff scheidet sich vollständig aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle violett.

Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Chlornaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 82285). Die Perichlornaphtoldisulfosäure, welche durch Austausch von NH_2 gegen Chlor aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (H) entsteht, lässt sich mit Tetrazokörpern zu Disazofarbstoffen vereinigen, die durch grosse Echtheit und ausserordentlich reine Nuancen ausgezeichnet sind. — 21,2 k o-Tolidin werden in die Tetrazoverbindung übergeführt und diese in die alkalisch gehaltene

Lösung von 75 k Perichlornaphtoldisulfosäure eingetragen. Man lässt 24 Stunden stehen und wärmt dann auf 60° an. Der Farbstoff scheidet sich hierbei grösstentheils aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle blau. — Aus der Perichlornaphtoldisulfosäure lassen sich ferner gemischte Disazofarbstoffe erhalten. Von besonderem Werth ist die Anwendung der Säure zu unsymmetrischen Combinationen in den Fällen, in denen es sich um Erzielung reiner Nuancen handelt. So ersetzt sie z. B. vortheilhaft die β-Naphtol-δ-disulfosäure im Diaminblauschwarz (dem unsymmetrischen Product aus Diamidoäthoxydiphenyl, β-Naphtol-δ-disulfosäure und γ-Amidonaphtolsulfosäure), das bekanntlich zur Erzielung blauer Entwickelungsfarbstoffe benutzt wird. Bei der Herstellung gemischter Combination kann die Perichlornaphtoldisulfosäure sowohl an erster wie an zweiter Stelle verwendet werden. 22,8 k Diamidoäthoxydiphenyl werden in die Tetrazoverbindung übergeführt. Man gibt dann eine neutrale Lösung von 34 k Perichlornaphtolsulfosäure hinzu und trägt das Gemenge in kalt gehaltene überschüssige Sodalösung ein. Es entsteht sofort der roth gefärbte Zwischenkörper; hierzu gibt man dann eine Lösung von 24 k $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure. Nach kurzer Zeit ist die Farbstoffbildung vollendet. Der Farbstoff wird mit Kochsalz ausgefällt. Er färbt ungebeizte Baumwolle blau. — In folgender Tabelle sind die Nuancen der wichtigsten Combinationen zusammengestellt.

Farbstoff aus 1 Molecül Perichlornaphtoldisulfosäure

und einem Molecül ↓	einem Molecül der Tetrazoverbindung			
	Benzidin	Tolidin	Diamidoäthoxydiphenyl	Diamidodiphenoläther
Perichlornaphtoldisulfosäure . .	violettblau	blau	grünblau	grünblau
α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure	blauviolett	violettblau	blau	grünblau
γ-Amidonaphtolsulfosäure . . .	violettschwarz	blauschwarz	schwarzblau	dunkelblau
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	blau	grünblau	grünblau	grünblau

Disazofarbstoffe. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 82 694) verbindet sich die Tetrazoverbindung des p-Diamidodiphenylamins mit 2 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung zu einem blauschwarzen, in saurer oder neutraler Lösung zu einem rothvioletten Farbstoff. Mit 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure bildet sie Zwischenkörper, die mit Aminen und Phenolen combinirt werden können. 30 k p-Diamidodiphenylaminsulfat werden in 4 hl Wasser und 40 k Salzsäure vertheilt und bei 0° mit 14 k Nitrit diazotirt. Die Tetrazoverbindung, welche gelb gefärbt und leicht löslich ist, wird in die mit überschüssiger Soda alkalisch gehaltene Lösung von 60 k γ-Amidonaphtolsulfonat in 10 hl Wasser eingetragen. Es scheidet sich zunächst ein dunkelvioletter Niederschlag aus, dessen Farbe nach 12 Stunden in dunkelblau übergeht. Es wird alsdann auf etwa 80° angewärmt und der Farbstoff mit Kochsalz

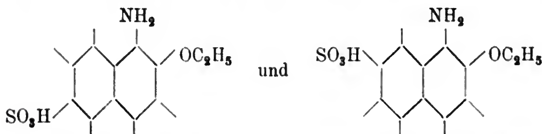
ausgefällt. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz. — Die Tetrazoverbindung aus 30 k Diamidodiphenylaminsulfat wird zu einer mit überschüssigem Natriumacetat versetzten, schwach sauren Lösung von 80 k γ-Amidonaphtolsulfonat hinzugegeben. Nach 24 Stunden wird auf 80° angewärmt, sodann mit Soda neutralisirt und der Farbstoff mit Salz ausgefällt. Er färbt ungebeizte Baumwolle violett. — Die Tetrazoverbindung aus 30 k Diamidodiphenylamin wird in eine mit Eis gekühlte Lösung von 70 k Soda in 8 hl Wasser eingetragen und unmittelbar darauf eine Lösung von 25 k γ-Amidonaphtolsulfonat hinzugegeben. Der Zwischenkörper scheidet sich als dunkelgefärbter Niederschlag aus. Man setzt dann eine Lösung von 40 k Amidonaphtoldisulfosäure H ($\alpha_1\alpha_4\beta_2\beta_3$) hinzu. Nach 24 Stunden wird auf 80° angewärmt und aus der schwarzblauen Lösung der Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt. Er färbt ungebeizte Baumwolle schwärzlichblau. — Die Tetrazoverbindung aus 30 k Diamidodiphenylamin wird mit einer neutralen Lösung von 25 k $\alpha_1\alpha_4$-Naphtolsulfonat vermischt und die Mischung in eine Lösung von 70 k Soda eingetragen. Dem rothgefärbten Zwischenkörper setzt man eine Lösung von 30 k γ-Amidonaphtolsulfonat zu. Nach 14 Stunden wird angewärmt und ausgesalzen. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle röthlich dunkelblau. — In analoger Weise werden die gemischten Combinationen mit Naphtylaminsulfosäuren, m-Phenylendiamin u. dgl. hergestellt. Die Disazofarbstoffe aus p-Diamidodiphenylamin sind durchweg leichter löslich und etwas blauer im Ton, als die entsprechenden Benzidinderivate. Wodurch sie jedoch namentlich ausgezeichnet sind, ist ihr Verhalten beim Diazotiren und Entwickeln auf der Faser. Hierbei scheint die salpetrige Säure nicht nur die Amidogruppe der γ-Amidonaphtolsulfosäure, sondern auch die Imidgruppe des Diphenylaminrestes anzugreifen. Die Waschechtheit jener Entwickelung ist eine vollkommene und ihre Luft- und Lichtechtheit ist besser als die des entwickelten Diaminschwarz. Weiter ist für diese Farbstoffe charakteristisch ihre Fähigkeit, sich beim Behandeln mit Oxydationsmitteln auf der Faser dunkler zu färben. Da nun die Disazofarbstoffe aus γ-Amidonaphtolsulfosäure bekanntlich vielfach zum Grundiren von Anilinschwarz verwendet werden, so ist jene Eigenschaft von wesentlichem Vortheil. Die Nuancen der einzelnen Combinationen ergeben sich aus folgender Tabelle:

Farbstoff aus 1 Mol. Tetrazodiphenylamin, 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure und 1 Mol.:

γ-Amidonaphtolsulfosäure	schwarzblau
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	blau
$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	rothblau
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure	graublau
m-Phenylendiamin	schwarz
m-Toluylendiamin	schwarz
$\alpha_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure	violettschwarz
$\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure	violettschwarz
γ-Amidonaphtolsulfosäure in saurer Lösung combinirt .	rothblau.

Disazofarbstoffe aus Amidonaphtoldisulfosäure von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 83011). In Pat. 75432 (J. 1894, 596) ist eine $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_4$-disulfosäure beschrieben, die aus der Naphtalin-$\beta_2 \beta_4$-disulfosäure durch Sulfirung, Nitrirung, Reduction und Alkalischmelze entsteht. Diese Säure liefert, mit Tetrazokörpern combinirt, werthvolle blaue Farbstoffe. Sie lässt sich zur Darstellung symmetrischer und gemischter Disazofarbstoffe verwenden. In ihrem allgemeinen Charakter stehen diese den Farbstoffen nahe, die aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure (H) erhalten werden, sie sind leicht löslich, fixiren sich aber trotzdem sehr gut auf ungebeizter Baumwolle. Bemerkenswerth ist ihre Säurebeständigkeit. Von den Farbstoffen aus der H-Säure sowohl, wie überhaupt von den entsprechenden Disazoderivaten der bekannten Amidonaphtolsulfosäuren unterscheiden sich die neuen Farbstoffe sehr wesentlich in ihrem Verhalten beim Diazotiren und Entwickeln auf der Faser. Die Entwickelungen zeigen durchweg tief blaue Töne; während z. B. die Farbstoffe aus Tetrazokörpern und Amidonaphtoldisulfosäure H bei der Entwickelung mit β-Naphtol graue Töne liefern (s. Pat. 75992), erhält man bei Einwirkung dieses Körpers auf die mit salpetriger Säure behandelten Färbungen der analogen neuen Farbstoffe indigoblaue Färbungen von vorzüglicher Lichtechtheit und absoluter Waschechtheit. — 18,4 k Benzidin werden in die Tetrazoverbindung übergeführt und diese in die mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 65 k $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_4$-disulfosäure eingetragen. Nach einigen Stunden ist der gebildete Farbstoff als dunkelblau gefärbter Niederschlag ausgeschieden; oder 21,2 k Tolidin werden in die Tetrazoverbindung übergeführt und diese rasch mit der alkalischen Lösung von 32 k $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_4$-disulfosäure vermischt. Die Bildung des Zwischenkörpers findet augenblicklich statt. Man trägt dann eine Lösung von 23 k $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure ein. Der Farbstoff wird mit Kochsalz ausgefällt und abfiltrirt. In analoger Weise werden andere Combinationen erhalten. Die Nuancen der technisch wichtigsten sind folgende: s. Tabelle S. 689.

Secundäre Disazofarbstoffe von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 83572). Im Pat. 58306 ist gezeigt, dass bei den Farbstoffen der Naphtolschwarzreihe das in Mittelstellung befindliche α-Naphtylamin durch die beiden folgenden Sulfosäuren ersetzt werden kann



Es hat sich nun gezeigt, dass die Anwendbarkeit dieser Säuren zu dem gedachten Zwecke von der Stellung der Sulfogruppen abhängt und dass auch die nicht äthoxylirten Säuren, die $\alpha_1 \beta_3$- und $\alpha_1 \beta_4$-Naphtyl-

1 Mol. Tetrazo-verbindung von	verbunden mit	färbt ungebeizte Baumwolle
Benzidin .	2 Mol. $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure	dunkelblau
Tolidin .	desgleichen	grünblau
Benzidin .	1 Mol. $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure und 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H . . .	blau
Tolidin .	desgleichen	grünblau
Benzidin .	1 Mol. $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure und 1 Mol. γ-Amidonaphtolsäure	blauschwarz
Tolidin .	desgleichen	schwarzblau
Benzidin .	1 Mol. $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure und 1 Mol. α_1-Naphtol α_2-sulfosäure	violettblau
Tolidin .	desgleichen	blau
Benzidin .	1 Mol. $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure und 1 Mol. Salicylsäure	braun
Tolidin .	desgleichen	braun
Benzidin .	1 Mol. $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure und 1 Mol. α-Naphtylamin	violett
Tolidin .	desgleichen	violett
Benzidin .	1 Mol. $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure und 1 Mol. m-Phenylendiamin	braunviolett
Tolidin .	desgleichen	braunviolett

aminsulfosäure, in Mittelstellung verwendet werden können. Die Darstellung von Farbstoffen dieser Art ist im Pat. 73 901 geschützt, und zwar handelt es sich dort um die Combinationen von Diazosulfosäuren (Naphtionsäure) mit der $\alpha_1\ \beta_4$-Säure und weitere Kuppelung mit Aminen (α-Naphtylamin, Phenyl-α-naphtylamin u. s. w.). Andere werthvolle Combinationen erhält man, indem man unsulfirte oder sulfirte Diazokörper mit der $\alpha_1\ \beta_3$-Säure verbindet und dann weiter mit Phenolen, wie β-Naphtol, seinen Sulfosäuren, Amidonaphtolsulfosäuren combinirt; oder indem man Diazocarbonsäuren mit der $\alpha_1\ \beta_3$-Säure verbindet und dann weiter mit Phenolen oder Aminen combinirt. — 14,3 k α-Naphtylamin werden diazotirt und die Diazoverbindung in die Lösung von 25 k der $\alpha_1\ \beta_3$-Naphtylaminsulfosäure eingetragen. Zur Beendigung der Reaction wird die freie Mineralsäure mit Natriumacetat abgestumpft. Die ausgeschiedene Amidoazosulfosäure wird in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit 7 k Nitrit versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Die Diazo-azoverbindung ist schwer löslich. Sie wird abfiltrirt und in die alkalisch gehaltene Lösung von 36 k β-Naphtoldisulfosäure R eingetragen. Der ausgeschiedene Farbstoff färbt Wolle blauschwarz (vgl. Z. angew. 1895, 677).

Gemischter Disazofarbstoff von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 84 610). Das im Pat. 69 458 (J. 1894, 599) beschriebene ϑ-Amidonaphtol verbindet sich leicht mit den Tetrazoderivaten der Paradiamine zu schwarzen bis blauen Farbkörpern, die in Wasser vollständig unlöslich sind. Vereinigt man jedoch die eine Diazogruppe solcher Tetrazo-

derivate mit Componenten, die leicht lösliche Azoderivate liefern, wie insbesondere der Disulfosäuren der Amidonaphtole und Dioxynaphtaline, und die andere Diazogruppe mit ϑ-Amidonaphtol in alkalischer Lösung, so erhält man blaue bis blauschwarze Farbstoffe, die in Folge der Gegenwart des ϑ-Amidonaphtols eine ganz hervorragende Licht- und Waschechtheit zeigen und sich analog den Diaminschwarzfarbstoffen auf der Faser zu intensiven und lebhaften Nuancen weiter entwickeln lassen. 24,4 k Dianisidin werden tetrazotirt und rasch mit der sodaalkalischen Lösung von 32 k $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure vermischt. Zu dem hierbei entstehenden Zwischenkörper gibt man eine wässerige Lösung von 16 k ϑ-Amidonaphtol in 4 k Aetznatron. Der Farbstoff bildet sich sofort. Er scheidet sich aus der Lösung bei Zusatz von Kochsalz vollständig ab. Er färbt auf ungebeizte Baumwolle ein grünliches Dunkelblau von grosser Licht- und Waschechtheit.

Monoazofarbstoffe von Dahl & Cp. (D. R. P. Nr. 79583). Trägt man Nitroso-β-Naphtol in eine auf 50° erwärmte concentrirte Lösung von Natriumbisulfit ein, so löst sich das Nitrosonaphtol anfangs mit brauner Farbe auf. Nach kurzer Zeit wird die Masse plötzlich unter starker Selbsterwärmung dick, indem sich silbergraue Kryställchen ausscheiden, die das Natronsalz einer Bisulfitverbindung des Nitroso-β-Naphtols bilden. Diese Natriumbisulfitverbindung lässt sich im Gegensatz zum freien Nitrosonaphtol mit Diazoverbindungen in alkalischer Lösung zu Azofarbstoffen combiniren, welche sowohl ungebeizte Wolle im sauren Bade als auch chromgebeizte Wolle in braunen Tönen anfärben. — In nachstehender Tabelle sind die aus der Natriumbisulfitverbindung des Nitroso-β-Naphtols und verschiedenen Diazoverbindungen zu erhaltenden Farbstoffe zusammengestellt:

Diazotirte Base	färbt Wolle im sauren Bade	auf Chromsud
Anilin	schmutzig gelb	gelbbraun
o-Toluidin	gelbbraun	rothbraun
p-Nitranilin	schmutzig gelb	gelbbraun
Benzidin	rothbraun	rothbraun
α-Naphtylamin	gelbbraun	rothbraun
β-Naphtylamin	gelbbraun	chokoladebraun
Naphtionsäure	braunroth	rothbraun
β_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure	braungelb	röthlich braun

Besonders werthvoll sind die mittels der Diazoverbindungen des α- und β-Naphtylamins hergestellten Farbstoffe. — Zur Herstellung der Farbstoffe führt man 14,4 k Naphtylamin mittels Salzsäure und salpetrigsaurem Natron in die Diazoverbindung über und lässt letztere unter gutem Umrühren in eine mit Soda alkalisch gehaltene Lösung der Natriumbisulfitverbindung aus 17,3 k (1 Mol.) Nitroso-β Naphtol einlaufen. Der entstehende Farbstoff kann sofort mit Salz abgeschieden werden. — Die

Farbstoffe aus den beiden Naphtylaminen sind in Wasser leicht mit brauner Farbe löslich. Ungebeizte Wolle wird von dem Farbstoff aus β-Naphtylamin in gelberer Nuance angefärbt als von dem aus α-Naphtylamin. Die Färbungen sind sehr lichtecht. — Auf chromgebeizte Wolle erzielt man mit letzterem Farbstoff eine chokoladebraune Nuance. Die Chromfärbungen sind walkecht.

Wollfarbstoffe von Dahl & Cp. (D. R. P. Nr. 79 858). Da Nitrosokörper, Chinonimide und Amidoazokörper bei der Bildung von Azinfarbstoffen gleichartig wirken, so lässt sich das Nitrosodialkylanilin bei der Bildung blauer Farbstoffe aus den Sulfosäuren des β-Dinaphtyl-m-phenylendiamins auch durch Glieder der beiden letztgenannten Körperklassen ersetzen. Besonders glatt geht die Reaction mit den Amidoazoverbindungen vor sich, welche zweckmässig als Sulfosäuren verwendet werden. Zur Bildung des Farbstoffes sind auf 1 Mol. β-Dinaphtyl-m-phenylendiaminsulfosäure $1^1/_2$ Mol. Amidoazoverbindung nöthig (vgl. Z. angew. 1895, 181).

Polyazofarbstoffe von Durand, Huguenin & Cp. (D. R. P. Nr. 79 082 und 80 816). In das Molecül des Dioxydiphenylmethans kann nicht nur, wie im Pat. 74 629 (J. 1894, 719) angegeben wird, eine Azogruppe eingreifen, sondern solche Verbindungen vermögen sich noch mit einem zweiten Molecül einer Diazoverbindung zu vereinigen, so dass, wenn auf 1 Mol. des genannten Methanderivates 2 Mol. gleicher oder verschiedener Diazoverbindungen zur Einwirkung kommen, in das Molecül des angeführten Körpers zwei Azogruppen eintreten. Verwendet man als Diazoverbindungen die Zwischenproducte, die gebildet werden durch Zusammentreten von 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl oder Tetrazodiphenoläther und 1 Mol. einer Sulfosäure eines aromatischen Amins, wie z. B. Sulfanilsäure oder Naphtionsäure, so entstehen Farbstoffe, welche die Azogruppe vier Mal enthalten. Die beiden Molecüle der Zwischenproducte können entweder gleiche oder verschiedene sein, zudem lässt sich eines derselben durch einen einfachen Diazokörper, wie Diazobenzolchlorid, Diazobenzolsulfosäure oder Diazonaphtalinsulfosäure, ersetzen, in welch letzterem Falle man zu Azofarbstoffen gelangt, welche die Azogruppe drei Mal enthalten. Sämmtliche der genannten Combinationen besitzen noch die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade anzufärben (vgl. Z. angew. 1895, 298).

Substantive Disazofarbstoffe. Nach Angabe derselben (D. R. P. Nr. 80 625) verbinden sich die Tetrazoverbindungen der im Pat. 72 431 (J. 1895, 718) beschriebenen unsymmetrischen Basen mit Naphtylaminsulfosäuren oder Naphtolsulfosäuren unter Bildung von substantiven Baumwollfarbstoffen.

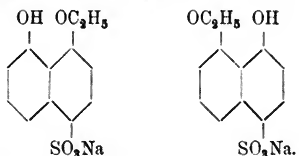
Nach Pat. 80 626 erhält man aus den Tetrazoverbindungen der unsymmetrischen Basen, die im Pat. 74 642 (J. 1894, 718) beschrieben sind, durch Combination mit Naphtylaminsulfosäuren oder Naphtolsulfosäuren in der üblichen Weise substantive Baumwollstoffe (vgl. Z. angew. 1895, 241).

Substantive Disazofarbstoffe derselben (D. R. P. Nr. 82820). Im Pat. 71377 (J. 1894, 660) ist gezeigt, dass die Tetrazoverbindungen der Condensationsproducte aus Formaldehyd einerseits und Benzidin, Tolidin oder Dianisidin anderseits, im Verhältniss gleicher Molecüle z. B. mit Naphtylaminsulfosäuren zusammengebracht, unlösliche Zwischenproducte bilden, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten. Im Verlauf weiterer Untersuchungen wurde gefunden, dass auch die unsymmetrisch constituirten Basen des Pat. 72431 (J. 1894, 718) analoge unlösliche Zwischenproducte bilden, die sich mit einem zweiten Molecül eines Amins oder eines Phenols oder deren Sulfosäuren vereinigen lassen. Bei Anwendung der unsymmetrischen Basen ist jedoch die Reihenfolge der Combinationen nicht gleichgültig; es entstehen jeweils zwei isomere Farbstoffe, die in ihren Nuancen oft beträchtlich von einander abweichen. 5 k des Condensationsproductes aus Formaldehyd und Dianisidin werden mit Hilfe von 7 k Salzsäure von 21° B. und 1,4 k Nitrit in bekannter Weise diazotirt. Die Tetrazoverbindung lässt man alsdann in eine Lösung von 2,5 k naphtionsaurem Natron unter Umrühren einfliessen. Nach kurzer Zeit ist die Bildung des oben erwähnten Zwischenproductes, eines schwarzbraunen Niederschlages, beendet. Lässt man nun in die Reactionsmasse eine Lösung von 2,5 k naphtolsulfosaurem Natron und 5 k kohlensaurem Natron einfliessen, so bildet sich ein gemischter Disazofarbstoff. Nach zwölfstündigem Stehen wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet; der neue Farbstoff stellt alsdann ein schwarzbraunes, in heissem Wasser lösliches Pulver dar, das ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade violett anfärbt. Die Lösung des Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure ist blaugrau.

Azofarbstoffe aus Dioxynaphtalindisulfosäure der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 78877). Die durch Erhitzen von Naphtalin-$\beta_1 \beta_3$-disulfosäure mit Sulfirungsmitteln entstehende Naphtalintetrasulfosäure liefert beim Verschmelzen mit Natron zwei isomere Dioxynaphtalindisulfosäuren, deren Trennung leicht gelingt, da die eine (sog. „Rothsäure“) beim Ansäuern der Schmelze sofort auskrystallisirt, während die andere Isomere (sog. „Gelbsäure“) in Folge ihrer Leichtlöslichkeit in den Mutterlaugen gelöst bleibt, aus denen sie aber durch Zusatz von Chlorkalium und starke Abkühlung, Abfiltriren u. s. w. in Form des schwer löslichen Kalisalzes gewonnen werden kann. Die als „Gelbsäure“ bezeichnete Dioxynaphtalindisulfosäure besitzt die bemerkenswerthe und bisher noch bei keiner Oxynaphtalindisulfosäure beobachtete Eigenschaft, mit den Diazoverbindungen der Monoamine und Mononitroamine der Benzolreihe gelbe Azofarbstoffe zu liefern, die zum Färben von Wolle in saurem Bade geeignet sind.

Substantive Disazofarbstoffe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 78937). Durch Combination der Tetrazoverbindungen des Benzidins und seiner Analogen und Homologen mit den monoalkylirten $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinmono- oder -polysulfosäuren gelangt man zu

rothvioletten, violetten bis blauen und schwarzen Azofarbstoffen, die ohne Beize auf Baumwolle ziehen und sich durch Schönheit der Nuancen sowie durch grosse Echtheit auszeichnen. Die monoalkylirten $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren können erhalten werden durch Behandlung der neutralen oder basischen Salze der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinmono- oder -polysulfosäuren mit Alkylirungsmitteln, wie Alkylhalüren, Alkylsulfaten oder alkylschwefelsauren Salzen. 2 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalin-α-sulfosaures Natrium (saures Salz) und 1 Mol. trockenes Kaliumcarbonat werden in wässeriger Lösung unter Zusatz von 2 Mol. Bromäthyl 8 Stunden lang im Salzbade (etwa bei 105°) erhitzt. Alsdann lässt man erkalten, wobei sich eine alkylirte Säure als Alkalisalz in Form farbloser Nadeln abscheidet (Säure I). Aus dem Filtrate dieser Säure erhält man durch Zusatz von Kochsalz das Alkalisalz einer zweiten alkylirten Säure in Form farbloser, leicht löslicher Blättchen (Säure II). Diesen beiden isomeren Verbindungen kommen folgende Formeln zu:



Durch einmaliges Umlösen werden diese alkylirten Säuren in reinem Zustand erhalten. Statt des im obigen Beispiele gebrauchten Bromäthyls kann man selbstverständlich auch ein anderes Halogenalkyl oder irgend ein anderes der oben genannten Alkylirungsmittel verwenden. — In analoger Weise erhält man auch die übrigen monoalkylirten $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinmono- oder -polysulfosäuren, man braucht blos die oben verwendete $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure durch die äquivalente Menge einer anderen $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure zu ersetzen. — Diese monoalkylirten $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren eignen sich nun, wie schon oben erwähnt, in vorzüglicher Weise zur Darstellung von directziehenden Azofarbstoffen, und es wird deshalb die Verwendung der genannten Säuren zu diesem Zweck beansprucht. Zur Herstellung der Farbstoffe wird das bei der Alkylirung der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure entstehende Gemisch der beiden isomeren $\alpha_1 \alpha_4$-Alkyloxynaphtol-α-sulfosäuren direct benutzt. — Die so erhältlichen Producte besitzen gegenüber den Farbstoffen der Naphtol- und Dioxynaphtalinsulfosäuren noch den speciellen Vortheil, dass sie sich auch sehr gut als Wollfarbstoffe verwenden lassen. — Vorzügliche Resultate wurden erhalten bei Verwendung der monoalkylirten $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäuren einerseits und der Tetrazoverbindungen der folgenden p-Diamine andererseits: Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther, Diamidoazobenzol, Diamidodiphenylenoxyd, Diamidoditoluylenoxyd, p-Phenylendiamin, Benzidinsulfon, Amidobenzolazo-α-

naphtylamin. — Die Kuppelung der Tetrazoverbindungen der genannten Diamine mit den monoalkylirten $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäuren findet am vortheilhaftesten in sodaalkalischer Lösung statt.

Oxydiphenylaminderivate derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 79 093). Die eine freie Amidogruppe enthaltenden geschwefelten Condensationsproducte des p-Toluidins und seiner Homologen, wie Dehydrothio-p-toluidin, Primulinbasis, Dehydrothio-m-xylidin, Dehydrothiopseudocumidin u. s. w., sind bislang noch nicht auf ihr Verhalten beim Erhitzen mit Phenolen untersucht worden. Es war von vornherein ungewiss, in welcher Weise diese hochmolecularen Verbindungen, die einen Thiazolring enthalten, hierbei verändert werden würden. Es hat sich nun bei der Untersuchung der durch Erhitzen der genannten Thiazolderivate mit Resorcin entstehenden Producte gezeigt, dass dieselben als Diphenylaminderivate anzusprechen sind, dass sonach ein Wasserstoffatom der Amidogruppe in diesen geschwefelten Derivaten durch den m-Oxyphenylrest substituirt wird. Zweckmässig wird bei ihrer Darstellung ein Condensationsmittel, wie concentrirte Schwefelsäure, Salzsäure, Chlorzink u. s. w., angewendet. Die Verbindungen geben mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe (Z. angew. 1895, 92).

Rothe bis violette Azofarbstoffe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 79 165). Darnach lassen sich die $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren in essigsaurer Lösung (auch in verdünnter) sehr leicht mit den Diazophenolen combiniren und so entstehen Farbstoffe, deren werthvolle Eigenschaften eine grosse technische Verwendung in Aussicht stellen und die hinsichtlich ihrer Gewinnung und Eigenschaften den in dem Pat. 57021 und dessen Zusatzpat. 73 551 und 75 356 beschriebenen Farbstoffen analog sind. Die neuen Farbstoffe besitzen eine bedeutende Farbkraft, färben Wolle im sauren Bade in sehr klaren, blaurothen bis violetten Tönen an, egalisiren in vorzüglicher Weise und sind so eigentlich dazu berufen, die rothen und violetten sauren Rosanilinfarbstoffe zu ersetzen, weil sie wesentlich lichtechter als die letzteren sind. Besonders werthvolle Producte erhält man, wenn man die Diazoderivate des p-Amidophenols bez. m-Amido-o-kresols ($CH_3 : OH : NH_2 = 1 : 2 : 5$) mit den Sulfosäuren des $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalins combinirt. Unter den letzteren gelangen zur Verwendung: 1. die $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α monosulfosäure ($\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure), 2. die $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure ($\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure). — 1 k p-Amidophenol wird z. B. in üblicher Weise mit einer Lösung von 0,7 k Natriumnitrit diazotirt und die Diazoverbindung in eine mit überschüssigem Natriumacetat versetzte Lösung von 2,7 k $\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalin-α_2-monosulfosaurem Natron eingetragen. Die Bildung des Farbstoffes beginnt sofort. Nach 24stündigem Stehen wird erwärmt und nach Zusatz von Kochsalz der Farbstoff abfiltrirt und gepresst. Derselbe färbt Wolle im sauren Bade schön klar violett.

Nach dem ferneren Zusatzpat. Nr. 79 166 wird ebenfalls ein technischer Fortschritt erzielt, wenn die letztgenannten $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-

sulfosäuren S mit den Diazoverbindungen von p-Amido-o-phenolsulfosäure, $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtol bez. $\beta_1 \beta_4$-Amidonaphtol combinirt werden. Als besonders werthvoll haben sich bis jetzt erwiesen: 1. derjenige Farbstoff, welcher bei der Einwirkung von diazotirter p-Amido-o-phenolsulfosäure auf $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure entsteht; 2. diejenigen Farbstoffe, welche durch Kuppeln von diazotirtem $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtol bez. $\beta_1 \beta_4$-Amidonaphtol mit $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure bez. $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure gewonnen werden. Man lässt die in bekannter Weise aus 18,9 k p-Amido-o-phenolsulfosäure mittels 7 k Natriumnitrit bereitete wässerige Diazolösung in eine mit überschüssigem Natriumacetat versetzte und mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung von 26,2 k $\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalin-α_2-monosulfosaurem Natron einfliessen und scheidet nach mehrstündigem Stehenlassen den Farbstoff durch Aussalzen ab. Nach dem Abfiltriren und Trocknen bildet derselbe ein grauschwarzes Pulver; er färbt Wolle in saurem Bade rothviolett.

Grüne Polyazofarbstoffe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 79 563). Die aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung durch Kuppeln mit 1 Mol. Amidonaphtoläthersulfosäure entstehenden Zwischenproducte sind insofern von besonderem technischen Werth, als sie sich nach dem Weiterdiazotiren durch Combination mit gewissen Dioxynaphtalinsulfosäuren in äusserst werthvolle Farbstoffe überführen lassen. Unter den Amidonaphtoläthersulfosäuren haben sich diejenigen zwei als besonders brauchbar erwiesen, welche aus β_1-Naphtol-β_3-monosulfosäure bez. β_1-Naphtol-β_4-monosulfosäure durch auf einander folgendes Aethyliren, Nitriren und Reduciren entstehen, und welche der Kürze wegen als α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure bez. α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure bezeichnet werden sollen. — Die aus 18,4 k Benzidin (1 Mol.) in salzsaurer Lösung auf übliche Weise erhaltene Tetrazodiphenylchloridlösung lässt man in eine schwach essigsaure Auflösung von 26,7 k α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure (1 Mol.) einfliessen und lässt unter Umrühren 12 Stunden lang in der Kälte stehen. Nach Verlauf dieser Zeit setzt man eine wässerige Lösung von 7 k Nitrit zu und diazotirt durch langsamen Zusatz von Salzsäure. Nach 24 Stunden filtrirt man die Tetrazoverbindung ab und trägt dieselbe in eine mit 140 k essigsaurem Natron und etwas Essigsäure versetzte wässerige Lösung von 72,8 k $\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalin-α-disulfosaurem Natron (2 Mol.) ein. Zur Beendigung der Umsetzung wird auf 90° erwärmt und der Farbstoff hierauf durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen isolirt. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle blaugrau. — In analoger Weise werden diejenigen Farbstoffe gewonnen, welche an Stelle von $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure S als letzte Componente die $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S enthalten. Die Kuppelung findet auch bei dieser Säure vortheilhaft in schwach essigsaurer Lösung statt. — Das im obigen Beispiel angegebene Verfahren lässt sich ferner ohne Aenderung anwenden, wenn die α-Amido-β-naph-

toläther-β-monosulfosäure durch die isomere α-Amido-β-naphtoläther-δ monosulfosäure ersetzt wird. Die genannten $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren lassen sich zur Darstellung werthvoller Farbstoffe weiter benutzen, wenn man die aus 1 Mol. Tetrazodiphenylchlorid, Tetrazo-o-ditolylchlorid bez. Tetrazo-o-diphenoläther durch Combination entweder mit 2 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure bez. α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure oder mit je 1 Mol. dieser beiden Amidonaphtoläthersulfosäuren entstehenden, noch zwei freie Amidogruppen enthaltenden Zwischenproducte weiter diazotirt und mit 2 Mol. obiger Dioxynaphtalinsulfosäuren combinirt.

Basische Farbstoffe und deren Sulfosäuren derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 79 189). Im Pat. 78 497 (J. 1894, 657) sind blaue basische Azinfarbstoffe und deren Sulfosäuren beschrieben, welche durch Condensation zweifach substituirter m-Naphtylendiamine und deren Sulfosäuren mit den Nitrosoverbindungen secundärer oder tertiärer aromatischer Amine entstehen. An Stelle der Nitrosoverbindungen kann man nun auch die entsprechenden Azoderivate aus Diazoverbindungen und den primären, secundären oder tertiären Aminen bez. deren Sulfosäuren verwenden, um zu demselben Ziele zu gelangen. Verwendet man daher im Beispiel 1 des Haupt-Patentes für das Nitrosodimethylanilinchlorhydrat salzsaures Dimethylamidoazobenzol oder andere Azoverbindungen des Dimethylanilins, so erhält man denselben blauen Farbstoff. — Da die p-Azoderivate vieler Amine, namentlich in der Naphtalinreihe, leichter zugänglich sind als die Nitrosoderivate, Nitrosoverbindungen aus primären Aminen aber überhaupt nicht dargestellt werden können, so ist diese zweite Methode zur Darstellung der basischen Farbstoffe und ihrer Sulfosäuren, die sich auf die Verwendung von Azoderivaten stützt, einer viel grösseren Ausdehnung fähig als die im erwähnten Haupt-Patente angewendete Methode. Mit Vortheil lassen sich in der Naphtalinreihe die Azofarbstoffe des α-Naphtylamins, der alkylirten α-Naphtylamine, der Phenyl-, Tolyl-, Xylyl- oder Naphtyl-α_1-naphtylamin-β_3- (oder β_4- oder α_4-) sulfosäuren verwenden. Das Verfahren zur Darstellung der Farbstoffe aus diesen Azoderivaten und den substituirten m-Naphtylendiaminen und deren Sulfosäuren ist im Wesentlichen dasselbe, wie das des Haupt-Patentes. Die Componenten werden in geeigneten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Essigsäure u. s. w., mit einander erwärmt. — 7,8 k Diphenyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin-α_4-monosulfosäure werden mit 9 k Benzolazophenyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure in 50 k starker Essigsäure auf etwa 80 bis 100° erwärmt unter Zusatz von essigsaurem Natrium. Die Reaction geht rasch vor sich. Die Isolirung und Reinigung des blauen Farbstoffes erfolgt nach den J. 1894, 657 gegebenen Beispielen. Bei Verwendung von Diphenyl- (tolyl-, xylyl-, naphtyl-) $\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin, Diphenyl- (tolyl-, xylyl-, naphtyl-) $\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure, Diphenyl- (tolyl-, xylyl-, naphtyl-) $\alpha_1\beta_2$-naphtylendiaminmono- oder -disulfosäuren (aus den Diaminen durch Sulfoniren) oder von Ditolyl- (xylyl-, naphtyl-) $\alpha_1\beta_2$-naph-

tylendiamin-α_4-sulfosäuren an Stelle des Diphenylderivats in obigem Beispiel erhält man ebenfalls Farbstoffe, die Wolle in alkaliechten blauen Nuancen anfärben. — An Stelle des in obigem Beispiel benutzten Azofarbstoffes können auch andere Farbstoffe aus Diazoverbindungen und Phenylnaphtylaminsulfosäure oder überhaupt alle p-Amidoazokörper und deren Substitutionsproducte Anwendung finden. — Diejenigen der so entstehenden Farbstoffe, welche keine oder nur eine Sulfogruppe im Molecül enthalten, können durch Behandeln mit Sulfonirungsmitteln in leicht lösliche saure Farbstoffe übergeführt werden.

Nach dem ferneren Zusatzpat. 80 778 entstehen entsprechende Farbstoffe, wenn man an Stelle der angewendeten zweifach substituirten $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiaminmonosulfosäure diejenigen isomeren Säuren verwendet, die beim Erhitzen von α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure oder α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure mit primären aromatischen Aminen und deren Salzen auf 150 bis 170° entstehen.

Nitroabkömmlinge der Amidophenylbenzothiazole derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 81 711). Es wurde gefunden, dass die Amidophenylbenzothiazole, zu denen z. B. die geschwefelten Condensationsproducte des p-Toluidins und seiner Homologen gehören, bei der Behandlung mit nitrirenden Agentien eine Nitrogruppe aufzunehmen vermögen und dass diese Nitrogruppe dabei in den zum Benzothiazolkern gehörigen Benzolrest eintritt. Es ist hierbei vortheilhaft, die Amidogruppe durch Einführung saurer Gruppen, wie der Acetyl- oder Benzoylgruppe, oder nach dem Verfahren des Pat. 72 173 (J. 1894, 528) durch Condensation mit Aldehyden vor dem oxydirenden Einfluss der Nitrirungsmittel zu schützen. Die Nitrirung selbst wird zweckmässig in einem Lösungs- oder Verdünnungsmittel für das Thiazolderivat, z. B. in concentrirter Schwefelsäure, Eisessig u. dgl. vorgenommen.

Zur Herstellung eines gemischten Disazofarbstoffes werden nach Angabe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 81 036) 25,7 k m-Nitrotolidin ($NH_2 : NO_2 = 1 : 3$) (erhältlich durch Behandeln einer Lösung von 1 Mol. Tolidinsulfat in conc. Schwefelsäure mit 1 Mol. Kalisalpeter oder der entsprechenden Menge Salpeterschwefelsäure) in die Tetrazoverbindung verwandelt und die letztere sodann in eine eiskalte, mit 60 k Soda versetzte Lösung von 14 k Salicylsäure einfliessen gelassen. Nach Beendigung der Bildung des Zwischenproductes setzt man eine ebenfalls gut gekühlte Lösung von 26 k des Natronsalzes der α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure (Nevile-Winther) zu. Nach 12stündigem Stehen erwärmt man zur Vollendung der Farbstoffbildung auf 30°, lässt noch einige Stunden stehen und isolirt den fertigen Farbstoff nach dem Aufkochen durch Zusatz von Kochsalz. Der so erhaltene Farbstoff erzeugt auf gebeizter und ungebeizter Wolle sehr klare blaustichig rothe Nuancen, die sich durch hervorragende Echtheit gegen Säure und Wäsche, Licht und Walke auszeichnen.

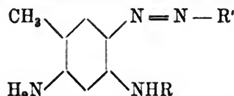
Fuchsinrothe Azofarbstoffe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 81 152). Nach dem im Pat. 54 116 und deren Zusätzen

58618 und 64017 (J. 1892, 558) beschriebenen Verfahren entstehen werthvolle fuchsinrothe Azofarbstoffe, wenn die zwei $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren S, nämlich $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure und $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure, mit diazotirten Aminen, Amidosulfosäuren u. s. w. combinirt werden. Es wurde nun weiter gefunden, dass die Diazoproducte von aromatischen Amidoketonen, ferner die Diazoverbindungen der Ester, Amide und Anilide von aromatischen Amidocarbonsäuren gleichfalls mit den genannten Sulfosäuren des $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalins unter Bildung werthvoller Farbstoffe zu reagiren vermögen. Die so erhaltenen Farbstoffe erzeugen auf Wolle in schwefelsaurem Bade ausgefärbt fuchsinrothe Nuancen, welche sich zum Theil durch absolute Alkaliechtheit auszeichnen. Zur Darstellung dieser neuen Farbstoffe lässt man die Diazoderivate von aromatischen Amidoketonen, von Estern, Amiden oder Aniliden der Amidocarbonsäuren u. s. w. auf die genannten $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren (zweckmässig in schwach essigsaurer Lösung) einwirken. — 19,7 k Amidobenzophenon werden in salzsaurer Lösung mittels 7 k Nitrit diazotirt. Das so erhaltene Gemisch trägt man direct in eine mit 30 k essigsaurem Natron versetzte Auflösung von 26,2 k $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-α_2-monosulfosaurem Natron ein. Die Bildung des Farbstoffes, welche augenblicklich beginnt, ist innerhalb kurzer Zeit beendigt. Man isolirt nach dem Alkalischmachen den Farbstoff durch Abfiltriren, Pressen und Trocknen. Derselbe färbt Wolle in saurem Bade fuchsinroth. — Ein analoger Farbstoff entsteht, wenn man an Stelle der in vorstehendem Beispiele benutzten $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure verwendet. — Die aus 16,5 k p-Amidobenzoësäureäthylester in salzsaurer Lösung mittels 7 k Nitrit erhaltene Diazoverbindung wird in eine wässerige, mit 40 k Natriumacetat versetzte Auflösung von 36,4 k des Natronsalzes der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure eingetragen. Wenn die Bildung des Farbstoffes beendigt ist, wird alkalisch gemacht und der Farbstoff in üblicher Weise isolirt. — Derselbe erzeugt auf Wolle in saurem Bade ein Fuchsinroth. — Verwendet man in Beispiel II an Stelle des p-Amidobenzoësäureäthyläthers entsprechende Mengen von p-Amidobenzoësäuremethyläther oder p-Amidobenzoësäurebenzyläther, so resultiren Farbstoffe, welche dem letztgenannten ähnlich sind. Das Verfahren erleidet auch keine Aenderung, wenn statt der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure eine äquivalente Gewichtsmenge der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure benutzt und dieselbe mit den Diazoproducten der genannten p-Amidobenzoësäureester combinirt wird (J. 1895, 327).

Rothe bis violette Azinfarbstoffe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 84504). Im Pat. 81963 wird gezeigt, dass bei der Condensation von Alphyl-p-amido-o-toluidinen mit Nitrosoverbindungen secundärer oder tertiärer aromatischer Amine sehr werthvolle rothe bis violette Azinfarbstoffe entstehen. Weitere Untersuchungen haben nun ergeben, dass man ebenfalls zu rothen bis violetten Azinfarbstoffen gelangt, wenn man die p-Nitrosoverbindungen der aromatischen Amine

durch die p-Chinonimide ersetzt. Es lassen sich sowohl die Amidoazoderivate und Chinonimide der Benzol-, wie die der Naphtalinreihe verwenden. Die Verbindungen beider Reihen verhalten sich vollkommen gleichwerthig. Unter den Amidoazoverbindungen sollen die Einwirkungsproducte von irgend welchen Diazo- oder Tetrazoverbindungen auf primäre, secundäre oder tertiäre aromatische Amine verstanden sein. Ferner hat sich gezeigt, dass dieselben Farbstoffe entstehen, wenn man 1 Mol. der Alphyl-p-amido-o-toluidine mit 1 Mol. eines p-Diamins, wie es durch Reduction aus den Nitroso- oder Azoderivaten der aromatischen Amine erhalten werden kann, in einem geeigneten Lösungsmittel der gemeinsamen Oxydation unterwirft.

Nach Pat. 84 442 hat sich weiter gezeigt, dass man zu denselben Farbstoffen gelangt, wenn man, anstatt die oben genannten Alphyltriamidotoluole mit den Aminen zusammen zu oxydiren, die den Alphyltriamidotoluolen entsprechenden Azofarbstoffe von der allgemeinen Formel:



mit den Aminen zusammen erhitzt. Diese Azofarbstoffe stellt man dar durch Einwirkung irgend welcher Diazo- oder Tetrazoverbindungen auf die Alphyl-p-amido-o-toluidine. Durch Reduction dieser Azofarbstoffe gelangt man zu den Alphyltriamidotoluolen. Die Alphyltriamidotoluole bilden leicht lösliche Salze. Aus der salzsauren Lösung des Phenyltriamidotoluols wird, auch in der Wärme, durch Zusatz von concentrirter Salzsäure das Chlorhydrat gefällt. Durch essigsaures Natrium wird aus den Salzlösungen die freie Base abgeschieden. Sie bildet Blättchen vom Schmelzpunkt 134°. Das p-Tolylderivat stellt einen Körper von ganz ähnlichen Eigenschaften dar.

Zur Herstellung von Azinfarbstoffen werden von denselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 82 240) 5 k des Farbstoffes aus Ditolyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin-α_4-sulfosäure und Diazobenzolsulfosäure in 20 k Schwefelsäure von 66° B. gelöst und so lange auf 80 bis 90° erwärmt, bis die Lösung rein grün geworden ist; man giesst auf Eiswasser, filtrirt und gewinnt mit Soda das in Blättchen krystallisirende Natriumsalz der Azindisulfosäure. Dasselbe erzeugt auf Wolle blaurothe Töne. An Stelle der Schwefelsäure von 66° B. kann eine verdünntere oder concentrirtere Säure Verwendung finden. Bei Anwendung des Azofarbstoffes aus Diazobenzolchlorid und Diphenyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin-α_4-sulfosäure wird ein ähnliches, nicht ganz so blaues Product erhalten, während aus dem Azofarbstoff aus Diazobenzolsulfosäure und Ditolyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin-β_4-sulfosäure ein mehr bräunlichrothes Product resultirt. Ganz analog ist das Verfahren bei Anwendung anderer Azofarbstoffe der Diphenyl- oder Ditolyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin-α_4- bez. β_4-sulfosäure oder von Azofarbstoffen aus anderen substituirten m-Naph-

tylendiaminen oder deren Sulfosäuren. Die entstehenden Farbstoffe färben in Nuancen, die im allgemeinen zwischen Blauroth und Roth liegen. (Vgl. Z. angew. 1895, 499.)

Disazofarbstoffe aus Benzidin u. dgl. und der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-monosulfosäure derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 82 074). Im Pat. 75 084 (J. 1895, 591) und 80 853 ist gezeigt, dass man durch Sulfoniren der Acetyl-α_1-naphtylamin-α_4-säure und darauf folgendes Abspalten der Acetylgruppe zur α_1-Naphtylamin-$\beta_3 \alpha_4$-disulfosäure gelangt und dass diese Disulfosäure beim Verschmelzen mit Alkalien bei Temperaturen zwischen 160 und 250° eine α_1-Amido-α_4-naphtol-β-monosulfosäure liefert, welche von allen bis jetzt bekannten β-Sulfosäuren des $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtols verschieden ist. Da die Constitution der oben genannten α_1-Naphtylamin-$\beta_3 \alpha_4$-disulfosäure durch die Umwandlung derselben in die Naphtalin-$\alpha_1 \beta_2$-disulfosäure beim Abspalten der Amidogruppe bewiesen ist, besteht kein Zweifel darüber, dass auch die von ihr sich ableitende Amidonaphtolsulfosäure die Sulfogruppe in β_3 besitzt. Die α_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-monosulfosäure eignet sich nun in vorzüglicher Weise zur Darstellung von einfachen und gemischten Disazofarbstoffen, die sich durch vollkommene Alkaliechtheit, sowie durch die werthvolle Eigenschaft auszeichnen, sich auf der Faser weiter diazotiren und mit Phenolen, Aminen, sowie deren Sulfo- und Carbonsäuren zu neuen äusserst walkechten Färbungen kuppeln zu lassen. Durch diese Fähigkeit sowohl als auch durch die Eigenschaft, auch ohne Anwendung von Aetzalkalien gut aufzufärben, unterscheiden sich die Farbstoffe des vorliegenden Patentes vortheilhaft von den entsprechenden Farbstoffen aus der benzoylirten $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-sulfosäure (Pat. 54 662). Ausserdem besitzen sie gegenüber den nicht benzoylirten Farbstoffen des genannten Patentes, sowie den Disazofarbstoffen des Pat. 68 462 (aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure H) noch den Vorzug, weit klarere und blauere Nuancen zu erzeugen. — Das Verfahren zur Darstellung der einfachen Disazofarbstoffe der α_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-monosulfosäure besteht im wesentlichen darin, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen geeigneten Diamins in alkalischer Lösung mit 2 Mol. der genannten Säure combinirt, während die gemischten Farbstoffe in der Weise erhalten werden, dass man entweder 1 Mol. dieser Säure mit 1 Mol. einer Tetrazoverbindung combinirt und mit dem erhaltenen Zwischenproduct sodann 1 Mol. eines Phenols, Amins, Diamins, Amidophenols, Amidophenoläthers oder der Sulfo- bez. Carbonsäure eines dieser Derivate verbindet oder zuerst das Zwischenproduct aus 1 Mol. Tetrazoverbindung und 1 Mol. einer der genannten Componenten darstellt und auf dasselbe sodann 1 Mol. der α_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-monosulfosäure einwirken lässt. Von den Diaminen werden mit besonderem Vortheil die folgenden verwendet: Benzidin, Diamidophenyltolyl, Tolidin, Diamidoalkyloxydiphenyl, Diamidodiphenoläther, Diamidodiphenylenoxyd, Diamidostilbendisulfosäure, p-Phenylendiamin; unter den zur Darstellung der gemischten

Combinationen dienenden Componenten die folgenden: Salicylsäure, α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-$\alpha_3\alpha_4$-disulfosäure S, β_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure, α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure, α_1-Naphtol-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure (ε), β_1-Naphtol-β_4-monosulfosäure, α_1-Amido-β_1-naphtoläther-β_3-monosulfosäure, α_1-Amido-α_4-naphtol-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure, β_1-Amido α_4-naphtol-β_3-monosulfosulfosäure (γ) und $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure. — Bei Darstellung der p-Phenylendiaminfarbstoffe ist es vortheilhaft, von dem p-Nitroanilin oder p-Amidoacetanilid auszugehen, deren Diazoverbindungen mit dem betreffenden Componenten zu kuppeln, hierauf die Nitrogruppe zu reduciren bez. die Acetylgruppe abzuspalten, den Amidoazokörper von neuem zu diazotiren und dann mit den betreffenden Componenten zu vereinigen. Eine 21,2 k Tolidin entsprechende Lösung von Tetrazoditolyl lässt man in eine gut gekühlte sodaalkalische Lösung von 50 k (= 2 Mol.) $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-monosulfosäure einfliessen. Die Bildung des Disazofarbstoffes beginnt sofort und ist nach ungefähr 24 Stunden beendigt. Der Farbstoff wird in üblicher Weise isolirt, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle in blauen Tönen an. — 18,4 k Benzidin werden diazotirt und die erhaltene Lösung von Tetrazodiphenyl wird in eine Lösung von 24,6 k des Natronsalzes der α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure (Névile-Winther), welcher 30 k Natriumacetat zugesetzt sind, einfliessen gelassen. Wenn die Bildung des Zwischenproductes beendigt ist, fügt man eine gut gekühlte sodaalkalische Lösung von 24 k $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-monosulfosäure zu. Die Bildung des gemischten Farbstoffes, welche sofort beginnt, wird zweckmässig durch Erwärmen zu Ende geführt. Man isolirt darauf den Farbstoff in der üblichen Weise, presst und trocknet ihn. Derselbe erzeugt auf ungebeizter Baumwolle violette Nuancen.

Blaue bis grünblaue Azofarbstoffe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 82 597). Die aus 18,4 k Benzidin (1 Mol.) oder der entsprechenden Menge eines seiner Salze in üblicher Weise mittels 14 k Nitrit erhaltene Tetrazolösung wird unter Umrühren in eine schwach salzsaure Lösung von 14,3 k α-Naphtylamin (1 Mol.) einfliessen gelassen. Innerhalb 24 Stunden ist die Bildung des Zwischenproductes beendigt. Hierauf wird eine wässerige Auflösung von 7 k Nitrit in 35 *l* Wasser und die erforderliche Menge Salzsäure hinzugesetzt. Wenn die Diazotirung beendigt ist, filtrirt man zweckmässig und lässt die klare Diazolösung in eine mit überschüssiger Soda versetzte wässerige Auflösung von 73 k $\alpha_1\,\alpha_4$ amidonaphtol-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosaurem Natron (2 Mol.) einlaufen. Die Bildung des Farbstoffes beginnt momentan und ist nach etwa 24 Stunden beendigt. Der Farbstoff wird in üblicher Weise durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen isolirt. Er färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Seifenbade schwarzblau. — Wenn man an Stelle von Tetrazodiphenyl die nachstehenden Tetrazoverbindungen: Tetrazophenyltolyl, Tetrazoditolyl, Tetrazoäthoxydiphenyl, Tetrazoäthoxyphenyltolyl und Tetrazodiphenoläther verwendet, so ge-

langt man zu grünlich- bis grünblauen Nuancen. Die mittels der genannten Producte erzielten Färbungen sind licht- und walkecht. — Die auf diese Weise erhältlichen Farbstoffe sind gemäss ihrer Bildungsweise verschieden von denjenigen des Pat. 70 201 (J. 1893, 657). Nach dem daselbst beschriebenen Verfahren werden Disazofarbstoffe dargestellt durch Combination des Zwischenproductes aus der Tetrazoverbindung des Tolidins und 1 Mol. α- oder β-Naphtylamin mit 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, während hier Trisazofarbstoffe gebildet werden unter Verwendung des weiter diazotirten Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazoverbindung und 1 Mol. α-Naphtylamin durch Kuppelung desselben mit 2 Mol. der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure (vgl. Z. angew. 1895, 518).

Monoazofarbstoffe mittels p-Amidobenzylamin derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 82 626). 12,2 k p-Amidobenzylamin werden in 36 k 20proc. Salzsäure gelöst und unter Eiszusatz mit einer concentrirten Lösung von 7 k Nitrit in die Diazoverbindung übergeführt. Hierauf wird in eine mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 17 k β-Naphtolnatrium eingegossen. Die Farbstoffbase scheidet sich sofort in orangerothen Flocken aus, die abfiltrirt und gut ausgewaschen werden. Der Rückstand wird dann mit 15 hl Wasser angeschlämmt und durch Zusatz von 18 k 20proc. Salzsäure in Lösung gebracht. Auf Zusatz von Kochsalz fällt der Farbstoff das salzsaure Salz des exo-Amidotoluolazo-β-naphtols aus. Derselbe wird abfiltrirt, getrocknet und gepulvert. Er bildet ein in Wasser leicht lösliches orangefarbenes Pulver, das auf tannirter Baumwolle in sehr säure-, wasch- und lichtechten Orangetönen färbt. Ein etwas gelbstichigerer Farbstoff wird beim Ersatz des β-Naphtols in obigem Beispiele durch Resorcin erhalten. — Die so erhaltene Diazolösung wird in eine mit 50 k Natriumacetat versetzte Auflösung von 18,1 k salzsaurem m-Phenylendiamin eingegossen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und wird durch Erwärmen beendet. Alsdann wird Kochsalz zugefügt und der ausgeschiedene Farbstoff abfiltrirt. Er färbt tannirte Baumwolle in schönen orangegelben Tönen an.

Primäre Disazofarbstoffe. Dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 82 774) haben gefunden, dass die $\beta_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-monosulfosäure gleichfalls die Fähigkeit besitzt, sich mit 2 Mol. derselben Diazoverbindung oder mit je 1 Mol. zweier verschiedener Diazoverbindungen zu vereinigen, wobei Farbstoffe entstehen, welche den Farbstoffen der Pat. 59 161 und 73 170 (J. 1894, 699) insofern überlegen sind, als sie auf gewöhnlicher und chromirter Wolle die gleichen, und zwar vorwiegend braune Nuancen liefern und hinsichtlich ihrer Walkechtheit allen Anforderungen genügen. Wegen diesen Eigenschaften sind die neuen Farbstoffe einer allgemeinen Verwendbarkeit fähig, besonders wenn es sich um die Herstellung echter Färbungen handelt und ein nachträgliches Chromiren erforderlich ist, da, wie bereits erwähnt, im letzteren Falle die ursprüngliche Nuance nicht verändert wird. —

Die Darstellung dieser neuen Farbstoffe, welche entweder aus 2 Mol. derselben Diazoverbindung oder aus je 1 Mol. zweier verschiedener Diazoverbindungen gewonnen werden, lässt sich vortheilhaft in der Weise ausführen, dass man 2 Mol. einer Diazoverbindung auf 1 Mol. $\beta_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-monosulfosäure zweckmässig in alkalischer Lösung einwirken lässt, ohne dass man zunächst 1 Mol. der letztgenannten Säure mit 1 Mol. einer Diazoverbindung am besten in schwach essigsaurer Lösung kuppelt und nach dem Alkalischmachen 1 Mol. einer anderen Diazoverbindung zur Einwirkung gelangen lässt. Gerade diese letzteren sogenannten gemischten Disazofarbstoffe sind nach den angestellten Untersuchungen von besonderer technischer Bedeutung. — Die aus 18,6 k Anilin erhaltene Diazobenzollösung lässt man in eine alkalische Lösung von 27 k des Natronsalzes der $\beta_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-monosulfosäure einfliessen. Der schwer lösliche Farbstoff fällt sofort aus. Er färbt chromgebeizte Wolle in walkechten braunschwarzen bis schwarzen Nuancen an. — Verwendet man in vorstehendem Beispiele an Stelle von Anilin die homologen oder analogen Amine der Benzol- oder Naphtalinreihe, so resultiren ähnliche Farbstoffe. Man kann auch die Diazoproducte zweier verschiedener Amine zur Einwirkung gelangen lassen, wobei gleichfalls braune, braunschwarze bis schwarze Farbstoffe erhalten werden. — Die aus 17,3 k p-Sulfanilsäure erhaltene Diazoverbindung wird in eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von 27 k des Natronsalzes der $\beta_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-monosulfosäure eingetragen. Nach beendeter Kuppelung wird alkalisch gemacht und hierauf eine aus 13,8 k p-Nitranilin dargestellte Diazonitrobenzollösung hinzugegeben. Der Farbstoff fällt aus und wird nach bekannten Methoden isolirt. Er färbt chromgebeizte Wolle echt braun. — 22 k Naphtionsäure werden in bekannter Weise diazotirt. Die so entstandene Diazoverbindung wird in essigsaurer Lösung mit 27 k von $\beta_1 \beta_2$-dioxynaphtalin-β_3-monosulfosaurem Natron gekuppelt. Nach dem Alkalischmachen wird eine aus 14,3 k α-Naphtylamin gewonnene Diazonaphtalinlösung zugegeben. Der Disazofarbstoff fällt als schwarzer Niederschlag aus und wird durch Abfiltriren und Trocknen isolirt. Der so erhaltene Farbstoff färbt gewöhnliche und chromirte Wolle in grünen, walkechten Tönen an, während das obige aus 1 Mol. Naphtylaminsulfosäure und 1 Mol. der Dioxynaphtalinsulfosäure erhaltene Zwischenproduct auf chromgebeizter Wolle braunviolette, in der Walke nach Gelbbraun umschlagende Nuancen liefert. — 10,9 k p-Amidophenol werden in ähnlicher Weise mittels 7 k Natriumnitrit diazotirt und die so erhaltene Diazoverbindung wird in eine mit Essigsäure versetzte wässerige Auflösung von 26,2 k des Natronsalzes der $\beta_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-monosulfosäure eingetragen. Die Kuppelung, welche sofort beginnt, ist nach einiger Zeit beendet. Nun wird mittels Soda oder Natronlauge alkalisch gemacht und eine aus 9,3 k Anilin bereitete Lösung von Diazobenzolchlorid hinzugegeben. Sobald die Farbstoffbildung beendigt ist, wird der Farbstoff mittels Kochsalz vollständig ausgefällt und in bekannter Weise durch Abfiltriren, Pressen

und Trocknen isolirt. Derselbe erzeugt auf chromgebeizter Wolle rothbraune Töne.

Darstellung von nitrirten Azoverbindungen derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 83 525). Durch Oxydation aromatischer Amine sind bereits Azo- oder Azoxykörper erhalten worden, doch verlaufen diese Reactionen durchaus nicht glatt, häufig werden nur Spuren der Azokörper gebildet. Als Regel wurde nun gefunden, dass im allgemeinen aromatische Amine, deren Amidogruppen durch Eintritt von Nitrogruppen in den Benzolkern beeinflusst werden, sich mit alkalischen Oxydationsmitteln in glatterer Weise zu Azokörpern oxydiren lassen als die nicht substituirten Amine. Während z. B. bei der Oxydation von Anilin (mit Permanganat, Ferricyankalium oder Chlorkalk) nur geringe Mengen Azo- bez. Azoxybenzol gebildet werden, kann man p-Nitroanilin, bei dem die Basicität der Amidogruppe durch den Eintritt der Nitrogruppe geschwächt ist, mit besserer Ausbeute zu p-Dinitroazoxy- bez. Azobenzol oxydiren. Besonders glatt vollzieht sich die Oxydation mit unterchlorigsauren Salzen (vgl. Z. angew. 1895, 649).

Baumwolle direct färbende secundäre Disazofarbstoffe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 83 523). Im Anschluss an Pat. 69 265, 74 059 u. 74 060 (J. 1894, 687) wurde gefunden, dass man an Stelle der Amidonaphtole u. s. w. auch Amidonaphtolsulfosäuren, speciell die γ-Amidonaphtolmonosulfosäure und die aus der α-Naphtylamintrisulfosäure des Pat. 56 058 entstehende $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β-disulfosäure, sowie die in dem Pat. 58 614 (J. 1891, 667) beschriebene α-Amido-β-naphtoxylessigsäure, ferner die aus β-Naphtol-β-monosulfosäure (β_1 β_3) bez. β-Naphtol-δ-monosulfosäure (β_1 β_4) entstehenden Säuren: α-Amido-β-naphtoxylessig-β-monosulfosäure bez. α-Amido-β-naphtoxylessig-δ-monosulfosäure verwenden kann. Die Kuppelung der ersten beiden der genannten mittleren Componenten mit den Thioproducten führt man in sodaalkalischer Lösung aus, während man die erwähnten Amidonaphtoxylessig- bez. -essigsulfosäuren am besten in essigsaurer Lösung kuppelt. Die so entstehenden Farbstoffe besitzen die Eigenschaft, im alkalischen Bade auf ungebeizte Baumwolle zu ziehen und liefern hierbei vorzugsweise grüne, violette, blauviolette bis braune Nuancen. Die in üblicher Weise aus 37 k dehydrothio-m-xylidinsulfosaurem Natron vermittels 7 k Nitrit erhaltene Diazoverbindung wird nach dem Abfiltriren in eine schwach alkalische Lösung von 26,1 k γ-amidonaphtolmonosulfosaurem Natron eingetragen. Nach längerem Stehen erhitzt man auf 90°, um die Bildung des Amidoazozwischenproductes zu beendigen. Letzteres wird abfiltrirt, in wenig Wasser suspendirt, mit einer concentrirten wässerigen Auflösung von 7 k Nitrit versetzt und durch langsamen Zusatz von Salzsäure bis zur bleibenden sauren Reaction diazotirt. Nach 24 Stunden filtrirt man die Diazoverbindung ab, trägt dieselbe in eine mit 50 k essigsaurem Natron versetzte wässerige Auflösung von 26,2 k $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-α-monosulfosaurem Natron ein und erhitzt schliesslich kurze Zeit bei 60 bis 70°.

Der Farbstoff wird aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit in üblicher Weise durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen isolirt. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Seifenbade violettblau (vgl. Z. angew. 1895, 676).

Azofarbstoffe mit Hilfe von Chrysoidinen und Farbstoffen der Bismarckbraungruppe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 84 079). Im Pat. 49 139 ist ein Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen beschrieben, welches darin besteht, dass man 1 Mol. einer Tetrazoverbindung mit 1 Mol. gewisser dort näher bezeichneter Farbstoffcomponenten (Amine, Phenole und deren Sulfo- oder Carbonsäuren) und 1 Mol. eines Chrysoidins vereinigt. Pat. 49 950 ferner hat die Darstellung analoger gemischter Azofarbstoffe zum Gegenstand, die aber an Stelle der Chrysoidine Farbstoffe der Bismarckbraungruppe enthalten. Die nach beiden Patenten erhältlichen Farbstoffe ziehen ohne Beize auf Baumwolle und erzeugen hierbei meist gelb bis rothbraune bez. violette Nuancen. Nach den neueren Untersuchungen gelangt man zu noch schöneren und viel dunkleren, vorwiegend braun- bis blauschwarzen directziehenden Azofarbstoffen, wenn man an Stelle der in den beiden Patenten benutzten Farbstoffcomponenten die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure verwendet und demgemäss die durch Kuppelung von 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins mit 1 Mol. der letztgenannten Säure entstehenden Zwischenproducte auf 1 Mol. eines Chrysoidins bez. eines Farbstoffes der Bismarckbraungruppe einwirken lässt. Von den Tetrazoverbindungen wurden bis jetzt vorzugsweise die folgenden verwendet: Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, Tetrazophenyltolyl, Tetrazodiphenoläther, Tetrazomonäthoxydiphenyl und Tetrazomonäthoxyphenyltolyl, Tetrazostilbendisulfosäure. — Die Darstellung dieser neuen Farbstoffe erfolgt im Allgemeinen in der Weise, dass man zunächst 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins mit 1 Mol. der genannten Amidonaphtoldisulfosäure, z. B. in essigsaurer Lösung, kuppelt und das so gebildete Zwischenproduct auf 1 Mol. eines Chrysoidins bez. eines Farbstoffes der Bismarckbraungruppe einwirken lässt. Die Kuppelung der Tetrazoverbindungen mit der Amidonaphtoldisulfosäure lässt sich auch in neutraler bez. ätzalkalischer Lösung bewirken. In ätzalkalischer Lösung verläuft die Kuppelung am glattesten, wenn man die ätzalkalische Lösung der Säure in die alkalisch gemachte Lösung der Tetrazoverbindung einlaufen lässt; es entstehen so dieselben Zwischenproducte, welche auch beim Kuppeln in schwach saurer bez. neutraler Lösung erhalten werden. — 21,2 k Tolidin werden in bekannter Weise mittels 14 k Nitrit und 64 k Salzsäure (20° B.) diazotirt. Zu der erhaltenen Tetrazolösung fügt man unter Kühlung eine Auflösung von 36,3 k des Natronsalzes der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure in 95 *l* Wasser hinzu. Auf Zusatz von essigsaurem Natron beginnt sofort die Abscheidung des Zwischenproductes. Wenn die Bildung des letzteren beendigt ist, trägt man das Gemisch in eine wässerige Auflösung von 29,2 k der aus diazotirter Sulfanilsäure + m-Phenylendiamin erhält-

lichen Chrysoidinsulfosäure ein, lässt einige Zeit unter Umrühren stehen, macht alkalisch und kocht auf. Der gebildete gemischte Farbstoff wird durch Aussalzen, Filtriren, Pressen und Trocknen isolirt. Derselbe erzeugt auf ungebeizter Baumwolle blauschwarze Töne. — Zu den analogen Producten gelangt man, wenn man im vorstehenden Beispiel anstatt der Tetrazoverbindung des Tolidins irgend eine andere der oben genannten Tetrazoverbindungen verwendet bez. die Chrysoidinsulfosäure durch irgend ein anderes Chrysoidin oder durch einen Farbstoff der Bismarckbraungruppe ersetzt. Als Chrysoidine gelten allgemein die Einwirkungsproducte von 1 Mol. einer Diazoverbindung auf 1 Mol. eines m-Diamins (m-Phenylen- bez. m-Toluylendiamin) oder von 1 Mol. einer Tetrazoverbindung auf 2 Mol. eines m-Diamins oder von 1 Mol. Tetrazoverbindung auf 1 Mol. eines m-Diamins und 1 Mol. irgend eines anderen Componenten, sowie die Sulfosäuren dieser Verbindungen. — Unter den Farbstoffen der Bismarckbraungruppe sind alle diejenigen Farbstoffe, welche durch Combination von Dis- oder Tetrazoverbindungen der m-Diamine auf m-Diamine entstehen, bez. die Sulfosäuren dieser Producte, zu verstehen. Die so entstehenden Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle in grau-, braun-, violett- bis blauschwarzen echten Tönen an. — Zur weiteren Charakteristik werden für einige typische Vertreter dieser neuen Farbstoffe die auf ungebeizter Baumwolle in schwächeren bez. stärkeren Ausfärbungen erhaltenen Nuancen angeführt:

Farbstoff aus gleichen Molecülen	in schwächeren Ausfärbungen	in stärkeren Ausfärbungen
Benzidin + $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure + Chrysoidin (erhalten durch Kuppeln von diazotirtem α-Naphtylamin mit m-Phenylendiamin)	violettschwarz	braunschwarz
Tolidin + $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure + Chrysoidinsulfosäure (erhalten durch Combiniren von diazotirter p-Sulfanilsäure mit m-Phenylendiamin	blauschwarz	blauschwarz
Benzidin + $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure + Bismarckbraun (Einwirkungsproduct von 2 Mol. Nitrit auf 3 Mol. salzsaures m-Phenylendiamin)	grauschwarz	braunschwarz

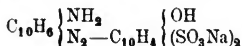
Die Farbstoffe lassen sich nach dem Fixiren auf der Faser weiter diazotiren und mit den gebräuchlichen Entwicklern (wie β-Naphtol u. dgl.) kuppeln, wobei noch intensivere und echtere Färbungen erhalten werden.

Substantive Azofarbstoffe erhalten die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 79171) aus der nach Pat. 75674 und 77355 (J. 1894, 654) durch Einwirkung von Schwefel auf p-Amidobenzylanilin erhaltenen acetonunlöslichen Thiobase II. (Z. angew. 1895, 94.)

Azofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure erhalten dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 79 471) durch Kuppelung mit Amidonaphtolsulfosäure R des Patentes 53 076), — Amidonaphtolsulfosäure G des Patentes 53 076, — m-Phenylenoxaminsäure, entstanden durch Condensation von m-Phenylendiamin und Oxalsäure, — m-Toluylenoxaminsäure, entstanden durch Condensation von m-Toluylendiamin und Oxalsäure, Pikraminsäure, Nitro-Naphtylamin ($\alpha_1\beta_1$), p-Nitro-m-amidoazobenzolsulfosäure, Dinitro-m-amidodiphenylamin. (Vgl. Z. angew. 1895, 116.)

Zur Herstellung schwarzer Disazofarbstoffe wird von denselben Farbwerken (D. R. P. Nr. 79 644) 1 Mol. dioxynaphtalinsulfosaures Natron S mit 4 bis 6 Mol. Soda in Wasser zu einer 10- bis 15proc. Lösung gelöst und hierauf langsam mit 2 Mol. diazotirter β-Naphtylamindisulfosäure G versetzt und bei einer Temperatur von 0 bis 20° 3 bis 6 Stunden gerührt. Der Farbstoff wird in üblicher Weise abgeschieden und durch häufigeres Umlösen in Wasser und darauf folgende fractionirte Fällung mit Kochsalz von den Verunreinigungen befreit. — Zu der Lösung von 1 Mol. des aus Dioxynaphtalinsulfosäure S und diazotirter β-Naphtylamindisulfosäure G nach dem Verfahren des Pat. 73 551 (J. 1894, 684) dargestellten Monoazofarbstoffs wurden 4 bis 6 Mol. Soda oder Aetznatronlauge hinzugefügt und unter gutem Rühren bei 0° 1 Mol. α-Diazonaphtalinchlorid einfliessen gelassen, worauf wieder 3 bis 6 Stunden gerührt wird. Der Farbstoff wird auf übliche Weise gewonnen und, wie oben beschrieben, gereinigt. — Bei der Darstellung des oben beschriebenen Farbstoffs kann man auch umgekehrt den Monoazofarbstoff, gebildet aus Dioxynaphtalinsulfosäure S und α-Diazonaphtalinchlorid, mit der Diazoverbindung aus β-Naphtylamindisulfosäure G weiter vereinigen. Die Eigenschaften der so dargestellten Farbstoffcombinationen ergeben sich aus nachstehender Tabelle (siehe S. 708).

Disazofarbstoffe für Wolle, welche sich vom $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin ableiten, beschreiben dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 79 952). 1 Mol. eines nach Pat. 67 426 erhaltenen Farbstoffes, z. B. 517 Th. der Combination mit β-Naphtoldisulfosäure R von der Formel:

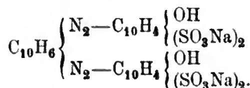


$$C_{10}H_6 \begin{cases} NH_2 \\ N_2—C_{10}H_4 \begin{cases} OH \\ (SO_3Na)_2 \end{cases} \end{cases}$$

werden in der 8- bis 10fachen Menge Wasser gelöst und mit 365 Th. 30proc. Salzsäure versetzt. Hierbei verwandelt sich die erst vorhandene blaue Lösung in einen rothen Brei, der das sehr schwer lösliche salzsaure Salz des Ausgangsmaterials vorstellt. Hierauf versetzt man die mit Eis gekühlte Lösung bei 0 bis 5° allmählich und unter guter Rührung mit einer Lösung von 70 Th. Nitrit in 300 Th. Wasser und überlässt hierauf die Mischung einige Stunden sich selbst. Die Diazotirung ist vollendet, wenn eine entnommene Probe beim Verdünnen mit Wasser eine vollkommene klare Lösung liefert. — Die gebildete Diazoverbindung lässt man unter gutem Rühren in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 385 Th.

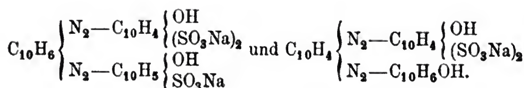
Farbstoff aus	2 Mol. diazot. β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure	2 Mol. diazot. β-Naphtylamindisulfosäure G	1 Mol. diazot. β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure + 1 Mol. diazot. α-Naphtylamin	1 Mol. diazot. β-Naphtylamindisulfosäure G + 1 Mol. diazot. α-Naphtylamin
Farbe des festen Farbstoffs	schwarz mit Kupferglanz	grünschwarz mit Kupferglanz	schwarz mit Kupferglanz	schwarz mit Kupferglanz
Farbe der Lösung desselben	rothviolett	rothviolett	marineblau	blauviolett
Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zur verdünnten wässerigen Lösung	rothviolette Abscheidung des Farbstoffs in blauen Flocken	violett	marineblau	violettblau
Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	fuchsinroth	rothviolett	fuchsinroth	fuchsinroth
Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	blaugrün	blaugrün	marineblau	reinblau
Nach Verdünnung mit Wasser	violett und Abscheidung des Farbstoffs in schwarzbraunen Flocken	blauviolett	marineblau	violettblau
2 Proc. Färbung im sauren Bade	violettschwarz	blauschwarz	tiefblauschwarz	blauschwarz

β-naphtoldisulfosaurem Natron R und 275 Th. Soda in 7000 Th. Wasser einfliessen, worauf die Farbstoffbildung sofort beginnt und in wenigen Stunden beendet ist. Der Farbstoff scheidet sich zum grössten Theile aus, wird durch Zusatz von Kochsalz vollends abgeschieden und wie üblich gewonnen. Er färbt in hellen Nuancen rein grünstichig blau, in dunklen Nuancen schwarzblau. — An Stelle von Soda kann zur Combination auch ein anderes Alkali, z. B. Aetznatron, sowie auch essigsaures Natron angewendet werden. — Nach dem Beispiel erhält man einen symmetrisch zusammengesetzten Farbstoff von der Formel:

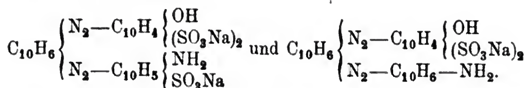


$$C_{10}H_6\left\{\begin{array}{l} N_2-C_{10}H_4\left\{\begin{array}{l}OH\\(SO_3Na)_2\end{array}\right. \\ N_2-C_{10}H_4\left\{\begin{array}{l}OH\\(SO_3Na)_2.\end{array}\right.\end{array}\right.$$

Wendet man an Stelle der zur Combination verwendeten Menge β-Naphtoldisulfosäure R 1 Aeq. einer anderen Componente, z. B. 250 Th. β-Naphtolmonosulfosäure F des Pat. 42 112 oder 150 Th. β-Naphtol an, so erhält man die Farbstoffe von nachstehenden Formeln:



Wendet man zur Combination die Aequivalente einer Amidosulfosäure oder eines Amins an, z. B. Naphtionsäure, α-Naphtylamin, so erhält man Farbstoffe von den Formeln:



An Stelle des im Beispiel gewählten Ausgangsmaterials können alle diejenigen Körper treten, welche nach dem Verfahren der Pat. 67 426 und 68 022 erhalten werden, soweit dieselben von Naphtalinderivaten sich ableiten; ebenso können an Stelle der im Beispiel namhaft gemachten zweiten Componente die nachfolgenden treten:

α-Naphtolmonosulfosäure von Nevile & Winther,
α-Naphtolmonosulfosäure S des Pat. 40571,
α-Naphtoldisulfosäure S des Pat. 40571,
α-Naphtoldisulfosäure ε des Pat. 45776,
Naphtoldisulfosäure des Pat. 38281,
α-Naphtoltrisulfosäure, deren Anhydrid die Naphtosultondisulfosäure des Pat. 56058 vorstellt,
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer),
β-Naphtolmonosulfosäure des Pat. 18027,
β-Naphtolmonosulfosäure F des Pat. 42112,
β-Naphtoldisulfosäure R des Pat. 3229,
β-Naphtoldisulfosäure G des Pat. 3229,
β-Naphtoldisulfosäure δ des Pat. 44079,
β-Naphtoltrisulfosäure des Pat. 22038,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure G, Dioxynaphtalinmonosulfosäure R, welche beide aus den β-Naphtoldisulfosäuren R und G des Pat. 3229 durch Verschmelzen mit Aetzkali erhalten werden,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure, welche aus der α-Naphtoldisulfosäure ε des Pat. 45776 erhalten wird,
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure des Pat. 67829 u. s. w.

Zur Herstellung von Azofarbstoffen werden von denselben Farbwerken (D. R. P. Nr. 80851) 9,2 Th. Diphenylin mit 12 Th. Salzsäure von 30 Proc. in Wasser gelöst, mit weiteren 12 Th. Salzsäure vermischt und behufs Diazotirung bei 10° mit 6,9 Th. Nitrit, in etwa 35 Th. Wasser gelöst, versetzt. Hierauf lässt man nach etwa halbstündigem Rühren die entstandene Tetrazoverbindung in ein Gemisch von 38 Th. Chromotropsäure und 30 Th. Soda, die man vorher in Wasser gelöst und auf 0° abgekühlt hat, einlaufen. Der Farbstoff bildet sich sofort. Man lässt etwa 12 Stunden rühren und isolirt und reinigt den Farbstoff auf die übliche Weise. (Vgl. Z. angew. 1895, 297.)

Schwarze Disazofarbstoffe aus Dioxynaphtalinsulfosäure derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 81573). Im

Pat. 73 170 (J. 1894, 699) ist gezeigt, dass man die Dioxynaphtalindisulfosäure des Hauptpatentes, welche durch Verschmelzen mit Aetzkali aus der Naphtosultondisulfosäure des Pat. 56 058 entsteht, durch die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S des Pat. 67 829 ersetzen kann, ohne das Resultat im wesentlichen zu ändern. In weiterer Verfolgung des Pat. 59 161 und des gen. Zusatzpat. wurde nun gefunden, dass man mit demselben Erfolg, statt 2 Mol. derselben Diazoverbindung auf die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S einwirken zu lassen, den Monoazofarbstoff aus dieser Sulfosäure und einer Diazoverbindung, wie er unter Benutzung des Verfahrens der Pat. 54 116 und 73 551 erhalten wird, mit 1 Mol. einer anderen Diazoverbindung vereinigen kann. Man gelangt auf diese Weise ebenfalls zu schönen schwarzen Farbstoffen; sie entstehen glatt und in reichlicher Ausbeute und sind besonders ausgezeichnet durch eine ausserordentliche Farbkraft. Ihre Nuance geht im sauren Bade gefärbt vom Violett bis ins Tiefblauschwarze und wird durch Thonerdebeize blauer, durch Chrombeize tiefer und schwärzer. — 1 Mol. des Farbstoffes, welcher aus 1 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure und 1 Mol. Diazonaphtionsäure entsteht, wird mit etwa 4 Mol. Soda oder besser noch Aetzkali in wenig Wasser gelöst und dann unter gutem Rühren bei etwa 0° 1 Mol. α-Dioxynaphtalinchlorid hinzugefügt. Im übrigen verfährt man wie üblich. (Vgl. Z. angew. 1895, 388.)

Wolle schwarz oder rothbraun färbende Azofarbstoffe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 82 674). In weiterer Ausarbeitung des Pat. 71 198 (J. 1893, 655) wurde gefunden, dass man ebenfalls schwarz bis rothbraun färbende Wollfarbstoffe erhält, wenn man an Stelle der im Pat. 71 198 genannten Amidosulfosäuren die unten bezeichneten Amidosulfosäuren combinirt, weiter diazotirt und mit Chromotropsäure kuppelt. Die betreffenden Amidosäuren sind folgende:

Naphtionsäure,
Naphtalidinsulfosäure,
α-Naphtylaminmonosulfosäure des Pat. 56 563,
α-Naphtylamindisulfosäure des Pat. 56 563,
Brönner'sche Säure,
β-Naphtylamin-δ-sulfosäure (sogenannte F-Säure),
α_1-Naphtylamin-$\beta_1\alpha_2\beta_4$-trisulfosäure,
Amidonaphtolmonosulfosäure R des Pat. 53 076,
Amidonaphtolmonosulfosäure G des Pat. 53 076,
Amidonaphtoldisulfosäure des Pat. 53 023,
Amidonaphtoldisulfosäure des Pat. 69 722.

Baumwolle direct färbende Polyazofarbstoffe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 84 292). Die Chromotropsäure und die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S des Pat. 67 829 besitzen die Fähigkeit, sich mit 2 Mol. Diazoverbindung zu vereinigen. An Stelle des 2. Mol. Diazoverbindung kann auch 1 Mol. Tetrazoverbindung treten; die so entstehenden, noch weiter kuppelungsfähigen Körper liefern beim Combiniren mit Amido- und Azokörpern Dis- und Trisazofarbstoffe. So erhältliche Farbstoffe bilden den Gegenstand der Pat. 59 161, 73 170 und

81 573. Es wurde nun gefunden, dass man zu schwarzen, direct ziehenden Baumwollfarbstoffen gelangt, wenn man die aus 1 Mol. Tetrazoverbindung und 1 Mol. eines Azofarbstoffes, gebildet aus 1 Mol. Diazoverbindung und 1 Mol. Chromotropsäure bez. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S, entstehenden Zwischenkörper mit 1 Mol. eines Chrysoidins oder dessen Sulfo- oder Carbonsäuren weiter kuppelt. Unter Chrysoidinen sind hier die durch Kuppelung von 1 Mol. m-Diamin mit 1 Mol. Diazoverbindung entstehenden, meist braunen Monoazofarbstoffe zu verstehen. Zu den gleichen Farbstoffen gelangt man auch, wenn man aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung, 1 Mol. eines Monoazofarbstoffes aus Chromotropsäure bez. Dioxynaphtalinsulfosäure S und 1 Mol. m-Diamin einen Trisazofarbstoff herstellt und auf diesen 1 Mol. einer Diazoverbindung einwirken lässt. Der zur Verwendung gelangende Monoazofarbstoff aus Dioxynaphtalinmonosulfosäure S wird nach dem Verfahren der Pat. 54 116 bez. 73 551 (J. 1894, 684) dargestellt. Ferner kann man aus dem Tetrazofarbstoff aus 1 Mol. Tetrazoverbindung, 1 Mol. Chromotropsäure bez. Dioxynaphtalinsulfosäure S und 1 Mol. m-Diamin durch Einwirkung von 2 Mol. Diazoverbindung jene Farbstoffe erhalten. Schliesslich lassen sich die gleichen Farbstoffe noch herstellen, indem man auf den Trisazofarbstoff aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung, 1 Mol. Chromotropsäure bez. Dioxynaphtalinsulfosäure S und 1 Mol. eines Chrysoidins 1 Mol. einer Diazoverbindung einwirken lässt. Die so erhaltenen Farbstoffe enthalten mindestens vier Azogruppen und bilden meist grauschwarze, metallglänzende Pulver. Sie ziehen leicht auf ungebeizte Baumwolle und zeichnen sich vor den im Handel befindlichen direct färbenden braunen bis schwarzen Baumwollfarbstoffen namentlich durch grössere Lichtechtheit aus. — Die aus 1,84 k Benzidin auf die übliche Weise bereitete Tetrazolösung wird mit einer mit 3 k Soda versetzten Lösung des Azofarbstoffes aus 2,25 k diazotirter Naphtionsäure und der entsprechenden Menge Chromotropsäure bez. Dioxynaphtalinsulfosäure S vereinigt, indem man die Farbstofflösung in die Tetrazolösung giesst oder auch umgekehrt verfährt. Es bilden sich hierbei Zwischenkörper von dunkelvioletter Farbe; sowohl der bei Anwendung von Chromotropsäure entstehende, als der aus Dioxynaphtalinmonosulfosäure S, scheidet sich zum grössten Theil aus. Wenn die Bildung des Zwischenkörpers beendigt ist, lässt man unter kräftigem Rühren die mit 1 k Soda versetzte Lösung des Chrysoidins einwirken, welches aus 1,08 k m-Phenylendiamin und der zur Bereitung des Chrysoidins nöthigen Menge diazotirter Amidonaphtolmonosulfosäure G hergestellt wird. Nach einigen Stunden ist die Bildung des gewünschten Farbstoffes beendigt, welcher dann auf die übliche Weise isolirt und gereinigt wird. Die wässerige Lösung des Farbstoffes aus Chromotropsäure zeigt eine schwarzblaue Farbe, während der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S-Farbstoff sich mit trübvioletter Farbe in Wasser löst.

Schwarze Polyazofarbstoffe der Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 80 912). Nach vorliegender

Neuerung werden aus der Dioxynaphtoëmonosulfosäure des Pat. 67 000 eine Reihe neuer, ungebeizte Baumwolle grau bis schwarz färbender Farbstoffe erhalten, wenn in dem Verfahren des Pat. 75 258 an Stelle der Tetrazoderivate des Benzidins, Tolidins u. s. w. die Zwischenproducte, welche bei der Combination dieser Tetrazoverbindungen mit 1 Mol. α-Naphtylamin und Weiterdiazotirung nach dem durch Anspruch 1 des Pat. 39 096 geschützten Verfahren erhalten werden, mit 2 Mol. der Dioxynaphtoësulfosäure oder mit 1 Mol. Dioxynaphtoësulfosäure und einem zweiten Molecül eines beliebigen anderen Componenten in Reaction gebracht werden. — 46 Th. Benzidin, 52,9 Th. Tolidin, 57 Th. Aethoxybenzidin oder 61 Th. Diamidodiphenoläther werden in mit 80 Th. Salzsäure (von 1,153) versetztem heissen Wasser (400 Th.) gelöst; zu der auf 0 bis 5° abgekühlten Lösung werden weitere 80 Th. Salzsäure und darauf unter Umrühren 153 Th. einer 22,5proc. Natriumnitritlösung (2 Mol.) hinzugefügt. Die Tetrazolösung wird abfiltrirt und das Filtrat mit einer salzsauren Lösung von 35,7 Th. α-Naphtylamin versetzt. Die Flüssigkeit nimmt fast momentan eine kirschrothe Farbe an, und das Zwischenproduct scheidet sich allmählich als eine undeutlich krystallinische braunrothe Masse ab. Die Abscheidung ist aber nicht vollkommen, man muss deshalb nach etwa 3 Stunden eine Probe aussalzen, um das Ende der Combination mit alkalischer Resorcinlösung zu erkennen. — Die so dargestellten Zwischenproducte werden nicht abgeschieden, sondern direct mit 76,5 Th. einer 22,5proc. Natriumnitritlösung weiter diazotirt. — Nachdem die Diazotirung beendet ist, was nach etwa einstündigem Stehen eintritt, wird die Tetrazolösung, z. B. aus 46 Th. Benzidin und 35,7 Th. α-Naphtylamin, in eine sodaalkalische Lösung von 192 Th. Dioxynaphtoëmonosulfosäure von 81 Proc. unter Umrühren gegossen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist nach 15 Stunden beendet. Die Flüssigkeit wird dann zum Kochen erhitzt, der Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz. Die Färbungen sind hervorragend licht- und waschecht. — Das aus 52,9 Th. Tolidin und 35,7 Th. α-Naphtylamin dargestellte Zwischenproduct wird mit 76,5 Th. einer 22,5proc. Natriumnitritlösung weiter diazotirt. Nachdem die Diazotirung beendet ist, was nach etwa einstündigem Stehen der Fall, wird die erhaltene Tetrazolösung in 87 Th. Dioxynaphtoëmonosulfosäure, die in Soda gelöst sind, unter Umrühren eingetragen und das entstandene Zwischenproduct etwa 1 Stunde bei 5° stehen gelassen. — Darauf fügt man eine sodaalkalische Lösung von 115 Th. α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile & Winther) von 5,3 Proc. langsam und unter Umrühren hinzu. Die Farbstoffbildung ist nach etwa 15 Stunden beendet; die Flüssigkeit wird dann zum Kochen erhitzt, der Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz. — Ein ähnliches Resultat wie dieses wird erhalten, wenn in diesem Beispiele an Stelle des Tolidins Benzidin, Aethoxybenzidin oder Diamidodiphenoläther, oder an Stelle der α-Naphtol-α-monosulfosäure, Nevile &

Winther, die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure oder die Amidonaphtolmonosulfosäure G verwendet wird.

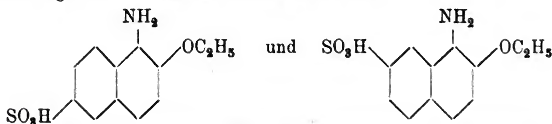
Trisazofarbstoffe derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 83 244). Werden die Tetrazoverbindungen aus 1 Mol. Benzidin, Tolidin, Aethoxybenzidin und Diamidodiphenoläther mit einer wässerigen Auflösung von 1 oder 2 Mol. salzsaurem m-Amido-p-kresoläther (Methyl- oder Aethyläther) bei Gegenwart von Natriumacetat in Reaction gebracht, so findet alsbald die Bildung von Amidoazokörpern statt, die sich als ein Magma braungefärbter Krystallnädelchen ausscheiden. Zur Weiterverarbeitung dieser Zwischenproducte auf Farbstoffe ist ihre Isolirung nicht nothwendig. Bei der Einwirkung von 1 bez. 2 Mol. salpetriger Säure gehen sie leicht in Diazoderivate über, welche, in üblicher Weise mit Naphtolen, Amidonaphtolen und deren Sulfo- und Carbonsäuren vereinigt, zu einer Reihe neuer Tris- und Tetrazofarbstoffe führen. — Hervorragendes technisches Interesse beanspruchen jedoch nur die Trisazofarbstoffe (es sind dies die Farbstoffderivate der Zwischenproducte aus molecularen Mengen der diazotirten Diphenylbasen und m-Amido-p-kresoläther), da sie sich von den entsprechenden Tetrazofarbstoffen durch grössere Intensität und Verwandtschaft zur ungebeizten Baumwollfaser auszeichnen. — Gegenüber den entsprechenden Disazofarbstoffen aus Benzidin und seinen Analogen sind die neuen Farbstoffe durch eine grünere bez. schwärzere Nuance ihrer Färbungen und grössere Waschechtheit charakterisirt.

Zur Herstellung eines wasserlöslichen Safraninfarbstoffes werden von derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 83 312) 10 Th. Tolusafranin in üblicher Weise durch Auflösen in 500 Th. warmen Wassers, Zusatz von 500 Th. Eis, 7,3 Th. einer 30proc. Nitritlösung und darauf folgendes Ansäuern mit 33 Th. Salzsäure in die Monodiazoverbindung übergeführt. Nach Verlauf einer halben Stunde wird die Diazolösung in eine eiskalte Auflösung von 7,6 Th. $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin in 200 Th. Wasser und 36 Th. Natronlauge von 40° B. einlaufen gelassen. Der neue Azofarbstoff scheidet sich sofort in Form eines blauschwarzen, in Wasser leicht löslichen Niederschlages ab, der abfiltrirt und bei 50 bis 60° getrocknet oder zu einer Paste verrieben und als solche verwendet wird. In trockenem Zustande bildet er ein kupferglänzendes Pulver, das sich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe, dagegen nicht in Aether und Benzol löst. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist braunschwarz und scheidet auf Zusatz von Wasser einen violetten Niederschlag ab. Der Farbstoff färbt gebeizte Baumwolle schwarzviolett bis schwarzblau. Die Färbungen zeigen hervorragende Licht- und Seifenechtheit.

Schwarze Polyazofarbstoffe derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 84 546). 61,3 Th. Benzidin werden, wie üblich, diazotirt und die Tetrazolösung wird in eine sodaalkalische Lösung von 94,6 Th. Nigrotinsäure unter Umrühren eingetragen. Die Flüssigkeit wird hierauf 1/2 Stunde stehen gelassen und dann in eine sodaalkalische Lösung von

125 Th. $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure (saures Natronsalz) eingerührt. Nach mehrstündigem Stehen salzt man den Farbstoff aus und filtrirt ihn ab. Man löst ihn in heissem Wasser, versetzt die auf 0° abgekühlte Lösung mit einer Auflösung von 23 Th. Natriumnitrit und fügt dann langsam 270 Th. Salzsäure unter Umrühren hinzu. Nach zweistündigem Stehen trägt man die Diazoflüssigkeit in eine sodaalkalische Lösung von 39 Th. m-Phenylendiamin ein und rührt während mehrerer Stunden. Hierauf wird der Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt, abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er stellt ein metallglänzendes, braunschwarzes Pulver dar und färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz. — Das so aus 46 Th. Benzidin und 71 Th. Nigrotinsäure erhaltene Zwischenproduct wird in die alkalisch gehaltene Lösung des Farbstoffes, welcher aus 85,25 Th. diazotirter $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure (saures Natronsalz) durch Combination mit 30,5 Th. m-Toluylendiamin erhalten wird, eingerührt. Nach 12 Stunden wird der Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt und getrocknet. — Er färbt ungebeizte Baumwolle etwas rothstichiger blauschwarz, als der nach Beispiel 1 erhaltene Farbstoff. — Statt des Farbstoffes aus diazotirter $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure mit m-Toluylendiamin können in den Beispielen 3 und 4 die entsprechenden Farbstoffe aus 27 Th. m-Phenylendiamin, 27,2 Th. m-Amidophenol und 27,8 Th. Resorcin angewendet werden. Ebenso kann die diazotirte $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure durch die diazotirte Amidonaphtolmonosulfosäure G ersetzt werden. — Statt 46 Th. Benzidin endlich kann man in den Beispielen 3 und 4 verwenden: 53 Th. Tolidin, 58 Th. Aethoxybenzidin (Pat. 46 134) und 61 Th. Dianisidin.

Secundäre Disazofarbstoffe von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 84 460), welche $\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure in Mittelstellung enthalten. Im Pat. 58 306 ist gezeigt, dass bei den Farbstoffen der Naphtolschwarzreihe das in Mittelstellung befindliche α-Naphtylamin durch die beiden folgenden Sulfosäuren ersetzt werden kann



Es hat sich nun gezeigt, dass die Anwendbarkeit dieser Säuren zu dem gedachten Zwecke von der Stellung der Sulfogruppen abhängt und dass auch die nicht äthoxylirten Säuren, die $\alpha_1 \beta_3$- und $\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure, in Mittelstellung verwendet werden können. Die Darstellung von Farbstoffen dieser Art ist durch das Pat. 73 901 geschützt, und zwar handelt es sich dort um die Combinationen von Diazosulfosäuren (Naphtionsäure) mit der $\alpha_1 \beta_4$-Säure und weitere Kuppelung mit Aminen (α-Naphtylamin, Phenyl-α-naphtylamin u. s. w.). Andere werthvolle Combinationen erhält man, indem man unsulfirte oder sulfirte Diazokörper mit der $\alpha_1 \beta_4$-Säure verbindet und dann weiter mit Phenolen,

wie β-Naphtol, seinen Sulfosäuren, Amidonaphtolsulfosäuren combinirt; oder indem man Diazocarbonsäuren mit der $\alpha_1\beta_4$-Säure verbindet und dann weiter mit Phenolen oder Aminen combinirt. Die neuen Combinationen sind denjenigen des Pat. 73 901 in Bezug auf Beständigkeit gegen chemische Einwirkungen und gegen Licht wesentlich überlegen. — Die Farbstoffe, welche Amine als Endcomponente enthalten, sind durchweg sehr säureunbeständig, d. h. sie zersetzen sich beim Kochen in saurem Färbebade; ferner sind sie vollständig schwefelunecht. Bei Anwendung von Phenolen erhält man jedoch vollkommen säureechte Producte, die man auf geschwefelte Wolle färben kann und die auch dann der schwefligen Säure widerstehen, wenn die gefärbte Wolle zugleich mit ungefärbter der Schwefelbleiche ausgesetzt wird. Wird andererseits

			Verhalten der Färbungen auf Wolle gegen			
	Erste Componente	End-Componente	Mineralsäuren	schweflige Säure	Chrombeizen	Licht
Patent 73 901	Naphtionsäure	α-Naphtylamin	beim Kochen zersetzt	wird braun	unverändert	ziemlich schlecht lichtecht
	"	Alkyl-α-Naphtylamin	"	"	"	"
	"	Phenyl-α-Naphtylamin	schon bei gelinder Behandlung zersetzt	wird gelb	"	sehr lichtunecht
	"	β-Naphtylamin	"	"	wird zerstört	"
	"	Alkyl-β-Naphtylamin	"	"	"	"
Vorliegendes Patent	Naphtionsäure	β-Naphtoldisulfosäure R	unverändert	unverändert	unverändert	lichtecht
	"	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	"	"	"	"
	"	γ-Amidonaphtolsulfosäure	"	wird etwas röthlicher	"	hervorragend lichtecht
	p-Amidosalicylsäure	Naphtol und dessen Sulfosäuren	"	unverändert	die Intensität wird erhöht und die Färbungen walkecht	lichtecht
	"	α-Naphtylamin und Aethyl-α-Naphtylamin	bei chromirten Färbungen unverändert		"	"
	"	γ-Amidonaphtolsulfosäure	"		"	"

Amidosalicylsäure an Stelle der Naphtionsäure als erste Componente angewendet, so erlangen die Producte die werthvolle Eigenschaft, auf chromgebeizte Wolle zu färben und sich, wenn direct gefärbt, durch Chromsalze oder Chromate nachträglich fixiren zu lassen. Solche Färbungen sind dann vollkommen walkecht. Die betreffenden Combinationen können in Folge dessen für Walkwaare verwendet werden, was bei den Farbstoffen des Pat. 73 901 nicht möglich ist. Vorstehende Tabelle gibt einen Vergleich der Eigenschaften der verschiedenen Farbstoffgruppen.

14,3 k α-Naphtylamin werden diazotirt und die Diazoverbindung in die Lösung von 25 k des Natronsalzes der $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure eingetragen. Zur Beendigung der Reaction wird die freie Mineralsäure mit Natriumacetat abgestumpft. Die ausgeschiedene Amidoazosulfosäure wird in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit 7 k Nitrit versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Die Diazoverbindung ist schwer löslich. Sie wird abfiltrirt und in die alkalisch gehaltene Lösung von 36 k β-Naphtoldisulfosäure R eingetragen. Der Farbstoff scheidet sich aus. Er färbt Wolle blauschwarz. In analoger Weise erhält man Farbstoffe aus den Diazoverbindungen des Anilins und seiner Homologen oder aus anderen Naphtolderivaten. Die Nuancen solcher Combinationen sind folgende:

combinirt mit $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure und mit:	Diazoverbindung von: Anilin	p-Toluidin	α-Naphtylamin	β-Naphtylamin
	färbt Wolle in saurem Bade			
β-Naphtoldisulfosäure R . . .	violett-schwarz	violett-schwarz	blau-schwarz	schwarz
$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	"	"	schwarz (röthlich)	schwarz (röthlich)
γ-Amidonaphtolsulfosäure . . .	grau-schwarz	grau-schwarz	tief-schwarz	tief-schwarz

Azofarbstoffe mittels β-Resorcylsäure. Nach Kinzlberger & Cp. (D. R. P. Nr. 81 501) werden 13,8 k m- oder p-Nitranilin in 50 *l* Salzsäure von 21° B. und 1 hl Wasser gelöst und danach mit einer Lösung von 7 k Natriumnitrit unter Eiskühlung versetzt, in die Diazolösung dann eine Lösung von 15,4 k β-Resorcylsäure und 13,5 k essigsaurem Natron in 1 hl Wasser unter Rühren zulaufen gelassen. Der Farbstoff scheidet sich allmählich in Form eines gelben Breies aus. — Der Farbstoff aus m-Nitranilin färbt chromirte Wolle und Baumwolle, sowie mit Alaun und Weinstein gebeizte Wolle in rein gelben Tönen; der Farbstoff aus p-Nitranilin färbt orangegelb.

Rothblaue basische Farbstoffe aus m-Amido-p-kresol von Leonhardt & Cp. (D. R. P. Nr. 80 737). Im Pat. 75 234 (J. 1894, 647) wurde angegeben, dass durch Combination von Azokörpern aus Dimethyl-m-amido-p-kresol mit Diaminen der Benzolreihe blaue basische

Farbstoffe entstehen. Verwendet man nun statt der dort genannten Azokörper solche aus unsubstituirtem m-Amido-p-kresol ($CH_3:NH_2:OH = 1:2:4$), so erhält man bei sonst analogem Verfahren Farbstoffe, welche sich durch eine röthere Nuance von den früher dargestellten unterscheiden. Der einfachste hierher gehörige Azofarbstoff, das Benzolazo-m-amidokresol, lässt sich beispielsweise erhalten durch Combination von Diazobenzolchlorid mit m-Amidokresol in alkalischer Lösung. Man erhält einen orangefarbenen Niederschlag, welcher gepresst und getrocknet wird. — Unter den Diaminen, welche gute Resultate geben, sind zu erwähnen m-Amidomonoäthyl-o-toluidin, m-Amidodimethyl-p-toluidin, Benzyl-m-amidodimethyl-p-toluidin, Tetramethyl-m-phenylendiamin. — 22 k Benzolazo-m-amidokresol werden mit 11 k Tetramethyl-m-phenylendiamin, 16 *l* Salzsäure (30proc.) und 15 *l* Glycerin auf 130° bis zur Beendigung der Reaction erwärmt. Man kocht hierauf mit 3 hl Wasser aus, reinigt die Lösung durch Zusatz von 5 k Soda und fällt aus dem erkalteten Filtrat den Farbstoff mit Chlorzink und etwas Salzsäure.

Nach dem ferneren Zusatzpat. Nr. 82 921 sind auch Amidophenole, besonders m-Amidokresol, sowie dessen Monoalkylderivate (welche durch Alkylirung leicht dargestellt werden können) reactionsfähig, ferner lassen sich die Azokörper aus unsubstituirtem m-Amidokresol durch solche aus Monoalkyl-m-amidokresol ersetzen. 6 k Amidokresol werden mit 16 k salzsaurem Nitrosodimethyl-m-amidokresol und 35 *l* Spiritus am Rückflusskühler erwärmt. Nach Beendigung der Einwirkung wird die blau gewordene Flüssigkeit mit 150 *l* heissem Wasser verdünnt, die Lösung durch Zusatz von etwa 7 k Natriumacetat gereinigt, nach dem Erkalten filtrirt und der Farbstoff mit Chlorzink und Salz gefällt. Er färbt blau.

Nach dem weiteren Zusatzpat. Nr. 82 922 hat sich besonders bewährt das Verfahren unter Anwendung von p-Amidomethyl- oder p-Amidoäthyl-o-toluidin, Tetramethyl-m-phenylendiamin, o-Amidodimethyl-p-toluidin, Benzyl-o-amidodimethyl-p-toluidin, o-Amido-p-kresol und Monoalkyl-o-amido-p-kresol. Man erhält auf diese Weise ebenfalls blaue Farbstoffe, welche sich analog den bereits früher dargestellten verhalten. 13 k Nitrosomonomethyl-m-amidokresol werden mit 8 k o-Amidodimethyl-p-toluidin, 13 *l* Salzsäure (30proc.) und 30 *l* Sprit unter Rückfluss erwärmt, bis der Nitrosokörper verschwunden und die Flüssigkeit blau geworden ist. Man verdünnt mit 4 hl heissem Wasser, reinigt mit 15 k Natriumacetat, filtrirt und fällt den Farbstoff mit Kochsalz und Chlorzink aus. — 2,2 k Nitrosomonomethyl-m-amidokresol werden mit 1,2 k Monomethyl-m-amidokresol, 2,2 *l* Salzsäure (30proc.) und 15 *l* Sprit wie oben erwärmt. Die Reaction verläuft rasch. Der nach dem Erkalten auskrystallisirte Farbstoff wird durch Auspressen und Auswaschen mit Spiritus rein gewonnen.

Zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe werden nach Leonhardt & Cp. (D. R. P. Nr. 81 242) 6 k Amidokresol mit 16 k salzsaurem Nitrosodiäthyl-m-amidophenol und 60 *l* Spiritus gelinde unter Rückfluss erwärmt. Nach Beendigung der Einwirkung wird mit 3 hl

heissem Wasser verdünnt, die Lösung durch Zusatz von etwa 15 k Natriumacetat gereinigt und der Farbstoff aus dem erkalteten Filtrat durch Chlorzink und Salz gefällt. Er färbt blau (vgl. J. 1894, 646). — 6 k Aethylamidokresol werden mit 15 k Benzolazodimethyl-m-amidophenol, 10 *l* Salzsäure (30proc.), 40 *l* Spiritus unter Rückfluss erhitzt, bis die Masse nach einigen Stunden grün geworden ist. Man verdünnt hierauf mit 2 hl heissem Wasser, setzt etwa 10 k Natriumacetat zu, wodurch die Lösung schön blau wird, filtrirt nach dem Erkalten und salzt mit Kochsalz und Chlorzink aus.

Polyazofarbstoffe. K. Oehler (D.R.P.Nr. 83 015) empfiehlt die Darstellung brauner, Baumwolle direct färbender Polyazofarbstoffe vom Typus:

Tetrazoverbindung der Naphtylendiamindisulfosäure < Bismarckbraunsulfosäure-Diazosulfosäure / Bismarckbraunsulfosäure-Diazosulfosäure,

welche die Azogruppe — N = N — mindestens achtmal im Molecül enthalten. Das neue Verfahren stützt sich auf die Thatsache, dass sich 2 Mol. Bismarckbraunsulfosäure des Pat. 51 662 mit 1 Mol. diazotirter Diamido-β-naphtalindisulfosäure zu einem Farbstoff vereinigen lassen, der seinerseits noch mit 2 Mol. einer diazotirten aromatischen Amidosulfosäure combinirt werden kann. — 8 k Diamido-β-naphtalindisulfosäure werden in 2 hl Wasser suspendirt, mit 11 k Salzsäure von 20° B. vermischt und durch Einfliessenlassen einer Lösung von 3,5 k Natriumnitrit in 8 *l* Wasser diazotirt. Die so erhaltene Tetrazoverbindung lässt man unter Rühren in eine Lösung von 23,1 k des nach Pat. 51 662 aus 1 Mol. tetrazotirter Toluylendiaminsulfosäure



$$CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1:2:4:6$$

und 2 Mol. m-Phenylendiamin erhaltenen Farbstoffes in 5 hl Wasser und 20 k Soda einfliessen. Die Bildung des Farbstoffes beginnt sofort und ist nach 24 Stunden beendet. Hierauf lässt man die aus 12,3 k naphtionsaurem Natron, 20 k Salzsäure von 20° B., 3,5 k Natriumnitrit und der nöthigen Menge Wasser erhaltene Diazonaphtalinsulfosäure einfliessen, kocht nach 24 Stunden auf und isolirt den Farbstoff durch Aussalzen. Der getrocknete Farbstoff stellt ein schwarzbraunes Pulver dar, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit violettbrauner Farbe löst. Diese Färbung geht beim Verdünnen mit Wasser in Gelbbraun über. Er färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Seifenbade kräftig kastanienbraun; die Färbungen zeichnen sich durch bedeutende Seifenechtheit aus. — In obigem Verfahren lässt sich das m-Phenylendiamin durch m-Toluylendiamin, die Naphtionsäure durch andere Amidosulfosäuren, z. B. Sulfanilsäure, β-Naphtylaminsulfosäure u. s. w., ersetzen. Von den so erhaltenen Farbstoffen färbt derjenige aus

Diamidosäure + 2BBS + 2 Diazosulfanilsäure: kastanienbraun,
" + 2BBS + 2 Diazo-β-naphtylaminsulfosäure: gelblichbraun,
" + 2BBS + 2 Diazo-Amidoazobenzolsulfosäure: rothbraun,
" + 2BBST + 2 Diazonaphtionsäure: gelbbraun.

(BBS bedeutet die Combination von Toluylendiaminsulfosäure mit 2 Mol. m-Phenylendiamin; BBST diejenige mit 2 Mol. m-Toluylendyamin.)

Azofarbstoffe aus Toluylendiaminsulfosäure von K. Oehler (D. R. P. Nr. 83 043). Bei Fortsetzung der Untersuchungen über die aus der diazotirten Toluylendiaminsulfosäure

$$(CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1:2:4:6)$$

darstellbaren Azofarbstoffe hat sich ergeben, dass nicht nur die p-Diamine (Benzidin, p-Phenylendiamin) zur Herstellung von Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen brauchbar sind, sondern dass auch gewisse Derivate von m-Diaminen zur Erreichung desselben Zweckes geeignet sind. So sind, wie aus den Pat. 65 863 und 70 147 (J. 1893, 657) ersichtlich ist, braune, orangefarbene und gelbe, Baumwolle direct färbende Azofarbstoffe mit Hilfe der diazotirten Toluylendiaminsulfosäure, welche sich vom 1:2:6 m-Toluylendiamin ableitet, dargestellt worden. Bei der weiteren Ausarbeitung dieses Gebietes wurde nun gefunden, dass sich der im Pat. 70 147 beschriebene orangefarbene Farbstoff:

$$C_6H_2 . CH_3 . SO_3Na \begin{matrix} -N = NC_{10}H_6 . NH_2 \\ -N = NC_6H_3(NH_2)_2 \end{matrix}$$

noch mit 1 Mol. einer diazotirten aromatischen Sulfosäure, z. B. Diazonaphtionsäure, verbindet und dabei einen sehr echten, gelbbraunen Baumwollfarbstoff liefert.

Bildung von Azofarbstoffen. W. Vaubel (J. prakt. 52, 193) leitet Gesetzmässigkeiten ab. — Azofarbstoffe bespricht E. Bamberger (Ber. deutsch. 1895, 444 u. 1887), — R. Nietzki (Chem. Ind. 1895, 76) Beizenfarbstoffe.

Phenylamidoazobenzol bespricht L. Briggs (J. Chemical 1895, 851; Z. angew. 1895, 21), — J. H. Stebbins (J. Chemical 1895, 347) die Reactionen der Azofarbstoffe.

4. **Sonstige organische Farbstoffe.** Blaue beizenfärbende Farbstoffe aus Gallussäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 79 571). Wird wasserfreie Gallussäure mit Dimethylanilin gemischt und hierauf zu der Mischung Phosphoroxychlorid zugesetzt, so färbt sich die Mischung langsam unter selbstständiger Erwärmung gelblich, allmählich geht die Färbung ins Grüne über, plötzlich tritt heftiges Schäumen ein, das bald wieder aufhört, und es bildet die Mischung jetzt eine klare, grüne Schmelze. Beim Zusatz von Wasser zu derselben geht sie unter starkem Aufkochen mit carmoisinrother Farbe in Lösung. Aus dieser Lösung kann der Farbstoff durch Natriumacetat in Form dunkler Flocken niedergeschlagen werden. Wenn zu der grünen Schmelze Chlorzink zugefügt wird, so wird die Farbe der Schmelze dunkler und bei Zusatz von viel Wasser fällt der Farbstoff direct aus. — 10 k Gallussäure werden mit 40 k Dimethylanilin in einem mit Rührer versehenen emaillirten Kessel innig gemengt und dazu 40 k Phosphoroxychlorid zulaufen gelassen. Nachdem die erste heftige Reaction vorüber ist, werden 40 k Chlorzink langsam zugegeben und so lange gerührt, bis das Aufschäumen der Schmelze aufgehört hat. Hierauf wird vorsichtig Wasser zugegeben und die auf 2 hl verdünnte Schmelze in 10 hl Wasser gegossen, wodurch sich der Farbstoff als dunkler Nieder-

schlag ausscheidet; derselbe wird abfiltrirt, gewaschen und in Form von Paste zum Färben und Drucken verwendet. Im trockenen Zustand bildet der Farbstoff ein kupferglänzendes Pulver. In kaltem Wasser ist er schwer löslich, in heissem etwas mehr; verdünnte Essigsäure löst ihn mit grüner Farbe; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rothgelb, in concentrirter Salzsäure carmoisinroth. Natriumcarbonat löst den Farbstoff mit violetter, Natronhydrat mit schmutzig violettrother Farbe; letztere Lösung ist nicht luftbeständig. — Der Farbstoff liefert auf chromgebeizter Wolle sehr lebhafte, lichtechte blaue Töne.

Blauer Farbstoff aus Gallaminblau nach Durand, Huguenin & Cp. (D. R. P. Nr. 79 839). Wird der im Pat. 77 452 (J. 1894, 723) erwähnte Gallocyaninfarbstoff mit der Schaeffer'schen β-Naphtolsulfosäure condensirt, so entsteht ein Leukokörper, der durch Oxydation in einen Farbstoff übergeführt wird. 40 k der Schaeffer'schen β-Naphtolsulfosäure werden in 160 k Schwefelsäure von 66° B. aufgelöst und der so erhaltenen Lösung allmählich 33 k des aus Gallaminsäure und salzsaurem Diäthylamidoazobenzol bez. salzsaurem Nitrosodiäthylanilin erhaltenen Farbstoffs zugegeben. Zur Vollendung der Reaction erwärmt man einige Zeit auf Wasserbadtemperatur, und sobald das Entweichen von Salzsäure aus der Reactionsmasse nachlässt, wird letztere in Wasser gegossen, wobei der gebildete, in Wasser unlösliche saure Leukokörper als grünlicher Niederschlag ausgefällt wird und durch Filtriren, Waschen und Trocknen gewonnen werden kann. Dieser Leukokörper kann direct zum Zeugdruck gebraucht werden, indem derselbe auf der Faser oxydirt wird, oder man löst das nach obigem Beispiel erhaltene Quantum des Leukokörpers in Wasser unter Zusatz von 40 k Natronlauge von 36° B. und lässt den Leukokörper durch den Luftsauerstoff zu Farbstoff oxydiren. Der Farbstoff wird nachher durch einen Zusatz von 40 k gewöhnlicher Salzsäure ausgefällt. Die Lösung desselben in Aetzalkalien ist violettblau, während seine Lösung in essigsaurem Natrium eine blaue Färbung zeigt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Färbung, die durch Zusatz von Wasser unter Ausfällen des Farbstoffes in Roth übergeht. Dieser Farbstoff färbt Wolle und Seide in saurem Bade und besitzt ebenfalls eine grosse Affinität für Metallbeizen und ganz besonders für Chrombeizen. Auf Chrombeizen liefert er reinblaue, walk- und lichtechte Nuancen. Er kann ferner auch zum Zeugdruck verwendet werden.

Gallocyaninfarbstoffe. Dieselben (D. R. P. Nr. 80 434) beschreiben die Darstellung von sulfonirten Gallocyaninfarbstoffen durch Erhitzen von Dialkylamidoazobenzolsulfosäuren, die wenigstens eine Sulfogruppe im zweiten, bei Spaltung der Amidoazoverbindung durch Reduction zur Bildung eines Diaminderivates geeigneten Benzolkern besitzen, mit Gallussäure, Gallanilid, Gallaminsäure oder Gallussäurealkyläther in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels, wie z. B. Essigsäure. — 10 k Gallaminsäure, 50 k Diäthylamidoazobenzolmonosulfosäure und 150 k Essigsäure werden zusammen auf 100 bis 130° erhitzt, bis eine

Probe des Reactionsgemisches keine Diäthylamidoazobenzolmonosulfosäure mehr erkennen lässt. Die Reaction tritt ziemlich rasch ein und wird durch Erwärmen vollendet. Das Reactionsproduct wird alsdann in Wasser gegossen und der Farbstoff kann direct als Säure oder auf Zusatz des nöthigen Quantums Soda als Natronsalz isolirt werden. Zu diesem Zwecke wird die wässerige alkalische Lösung des Farbstoffes filtrirt, der Farbstoff aus dem Filtrat mit Kochsalz ausgefällt und durch Filtration als Paste gewonnen. Derselbe liefert auf Chrombeizen in alkalischem Bade grünlich blaue, licht- und walkechte Nuancen.

Thioninfarbstoffe. Nach R. Nietzki (D.R.P. Nr. 79 172) können die im Pat. 73 556 (J. 1894, 721) erwähnte Gallussäure und ihre Derivate mit ganz ähnlichem Erfolg durch Pyrogallol, durch das von Schiff (Ber. deutsch. 15, 2592) dargestellte sogenannte Anilid der Gallussäure, sowie die aus Pat. 53 318 bekannten Einwirkungsproducte der Naphtylamine auf Tannin ersetzt werden.

Azofarbstoffe aus Pyrogallol. J. R. Geigy & Cp. (D. R. P. Nr. 81 109) haben gefunden, dass eine gewisse Klasse von Diazoverbindungen, nämlich diejenigen der p-Amidophenole, deren Carbonsäuren und Sulfosäuren, sich in alkalischer Lösung glatt mit Pyrogallol vereinigen lassen. In saurer Lösung, nach dem Verfahren des Pat. 66 975, findet dagegen die Farbstoffbildung nicht statt. Bemerkenswerth ist, dass diazotirtes o-Amidophenol, sowie o-Diazophenolsulfosäure ebenfalls unter Bildung von Azofarbstoffen reagiren, die jedoch nur von geringem Werth sind, während die m-Diazophenole und deren Sulfosäuren überhaupt nicht fähig sind, sich in alkalischer Lösung mit Pyrogallol zu vereinigen. Nach diesem Verfahren werden werthvolle Farbstoffe erhalten, welche auf chromgebeizter Faser intensiv braune Töne erzeugen, die sich durch Walkechtheit auszeichnen. Mittels Thonerdebeizen erhält man weniger intensive, mit Eisenbeizen grauere Nuancen. Von den gelbbraunen Farbstoffen des Pat. 66 975 unterscheiden sich die neuen Producte durch ganz andere, viel rothere und dunklere Farbtöne; ferner eignen sich die Farbstoffe aus den Amidophenolsulfosäuren in vorzüglicher Weise zum Kattundruck, was bei den Farbstoffen aus den Diazobenzoësäuren nicht der Fall ist. Die folgenden Producte haben sich als technisch werthvoll erwiesen: p-Diazophenol und Pyrogallol, Nuance auf chromgebeizter Wolle: rothbraun; p-Diazosalicylsäure und Pyrogallol: dunkelbraun; p-Diazophenolmonosulfosäure und Pyrogallol: braun; α-p-Diazophenoldisulfosäure (Pat. 65 236) und Pyrogallol: rothbraun. — Die Farbstoffe aus p-Amidophenol und p-Amidosalicylsäure sind sehr leicht in Alkalien mit brauner Farbe löslich und werden durch Säuren in dunklen Flocken gefällt; diejenigen aus den p-Amidophenolsulfosäuren werden durch Säuren nicht gefällt, sondern die braunen Lösungen dadurch hellgelb gefärbt. Charakteristisch für sämmtliche Farbstoffe ist, dass sie sich in alkalischen Lösungen an der Luft leicht oxydiren, wobei dieselben missfarbig werden. — 11 k p-Amidophenol werden mit 28 k Salzsäure 21° B. in 1 hl Wasser gelöst und unter Zu-

satz von Eis mit 7 k Natriumnitrit diazotirt; alsdann wird eine Lösung von 13 k Pyrogallol in 50 *l* Wasser und hierauf von 25 k Soda in 1 hl Wasser hinzugefügt. Die intensiv dunkelbraun gewordene Lösung wird nach 12stündigem Stehenlassen mit 55 k Essigsäure von 40 Proc. übersättigt, der Farbstoff abfiltrirt und als Teig verwendet.

Nach dem Zusatzpat. 81 376 besitzen diese Eigenschaft der p-Diazophenole auch die p-Diazoamine, d. h. die Monodiazoderivate der p-Diamine. Offenbar gilt diese Reaction allgemein für diejenigen Diazoverbindungen, welche noch eine OH- oder NH_2-Gruppe (bez. alkylirte NH_2-Gruppe) in p-Stellung enthalten. Mittels p-Phenylendiamins und p-Toluylendiamins erhält man Farbstoffe, welche die chromirte Faser braunviolett färben, während die substituirten Diamine, wie Dimethyl-p-phenylendiamin oder Diäthyl-p-phenylendiamin, Farbstoffe liefern, deren Chromlacke in hellen Nuancen grauviolett, in dunklen dagegen schwarzviolett bis tiefschwarz gefärbt sind. Methyl- und Aethyl-p-Toluylendiamin geben Farbstoffe von rötherer Nuance. Alle diese Farbstoffe sind dadurch gekennzeichnet, dass sie mit Mineralsäuren leicht lösliche, bräunlichgelb gefärbte Salze bilden, welche auch mit Tanninbeizen braun bis grau gefärbte Lacke erzeugen; Alkalien liefern schwer lösliche, dunkelbraun gefärbte Salze. Auch Sulfosäuren der p-Diamine lassen sich verwenden; der Chromlack des Farbstoffes aus Aethylbenzyl-p-phenylendiaminsulfosäure und Pyrogallol gibt dunkelviolette Töne.

Die Beständigkeit von Theerfarbstoffen hat Laurie (J. Chemical 1895, 221) geprüft. Zunächst sind die Alizarinderivate dauerhafter wie alle anderen. Alizarin-Carmoisin mit Thonerde dargestellt und Alizarinbraun und -violett mit Kupfer bez. Eisen dargestellt, zeigten sich besonders dauerhaft. Darauf folgen gleich Nitroalizarinorange und Dinitroalizarinblau und -grün. Dagegen ist Alizaringelb wenig beständig. Methylenblau verändert sich schnell und Methylviolett ist sehr unbeständig.

Alkaloide u. dgl.

Aconitin besprechen M. Freund (Ber. deutsch. 1895, 192 und 2537), — W. R. Dunstan und F. H. Carr (das. S. 1379).

Angosturaalkaloide, besonders Cusparin, $C_{20}H_{19}NO_3$, und seine Abkömmlinge untersuchte H. Beckurts (Arch. Pharm. 233, 410).

Wurzel von Aristolochia argentina enthält nach O. Hesse (Arch. Pharm. 233, 684) Stärke, Harz, hochsiedendes ätherisches Oel (nicht weiter untersucht), Palmitylphytosterin $C_{42}H_{74}O_2$, Aristolin $C_{15}H_{28}O_3$, Aristin- und Aristidinsäure $C_{18}H_{13}NO_7$, Aristolsäure $C_{15}H_{11}NO_7$ oder $C_{15}H_{13}NO_7$ und das Alkaloid Aristolochin.

Berberin untersuchte H. Pommerehne (Arch. Pharm. 233, 161), — das Brucin-Polysulfhydrat O. Döbner (das. 232, 693).

Alkaloide von Cannabis indica nach F. Marino-Zuco (Gazz. ital. 25, 262).

Geschmacklose Chininverbindung erhält G. Wendt (D. R. P. Nr. 83 530) in der Weise, dass Chinin in das Isovalerylderivat übergeführt und letzteres mit Salicylsäure in molecularen Verhältnissen vereinigt wird. Zunächst werden behufs Darstellung von Isovalerylchinin 3 Th. Chininum purum bei etwa 125° getrocknet, in 4 Th. Isovalerylchlorid eingetragen und auf dem Wasserbade bis zur völligen Umsetzung des Chinins erwärmt. Sodann wird das saure Chininestersalz mit heissem Salzsäurewasser aufgenommen, der Ester mit Ammoniak kalt gefällt, mit Benzol ausgeschüttelt, vom Lösungsmittel befreit und getrocknet. Der Ester stellt ein amorphes, hygroskopisches Product dar, welches nur langsam Wasser abgibt und die physikalischen Eigenschaften aller Chininester, insbesondere auch das starke Anhaften und Zerfliessen zeigt. Der Ester ist leicht löslich in überschüssigen Säuren, in Alkohol, Aether und Benzol. Durch längeres Erhitzen mit Alkalien wird er verseift. Er gibt die Thalleiochinreaction, bildet saure und normale Salze. Die sauren Salze sind sehr leicht, die normalen bedeutend schwerer löslich in Wasser. Die Lösungen der sauren Estersalze zeigen ähnliche Fluorescenz wie die der sauren Chininsalze. (Z. angew. 1895, 648.)

Apochinin und sein Drehungsvermögen bespricht E. Lippmann (Ber. deutsch. 1895, 1971), — W. Königs (das. S. 3143) die Ersetzung von Hydroxyl in Chinaalkaloiden durch Wasserstoff; — O. Hesse gibt Notizen über Chinaalkaloide (das. S. 1298 und 1424); — W. v. Miller und Rhode (das. S. 1056) die Constitution des Cinchonins; — E. Roques (C. r. 120, 1170) krystallisirtes Cinchonin.

Apochinin und seine Aether untersuchten ferner E. Lippmann und F. Fleissner (Monat. Chem. 1895, 34), desgl. die Hydrirung des Chinins (das. S. 630). Cinchotenin untersuchte P. Fortner (das. S. 62), Z. H. Skraup (das. S. 159) Cinchonin und Cinchotenin.

Vorkommen von Cytisin in verschiedenen Papilionaceen untersuchte P. C. Plugge (Arch. Pharm. 233, 430), — K. Gorter (das. S. 527) die Ermittelung des Cytisins, — P. C. Plugge (das. S. 294) die Identität von Baptitoxin und Cytisin.

Coniin besprechen A. Ladenburg (Ber. deutsch. 1895, 163) und R. Wolffenstein (das. S. 302 u. 1459).

Corybulbin von Corydalis cava entspricht nach J. Dobbie und A. Lauder (J. Soc. 1895, 25) der Formel $C_{21}H_{25}NO_4$.

Dicotoïn ist nach O. Hesse (Ber. deutsch. 1895, 2507) eine Verbindung von Cotoïn und Phenylcumolin, was G. Ciamician und P. Silber (das. S. 1549) bestätigen.

Zur Darstellung von Digitalinum verum löst man nach H. Kiliani (Arch. Pharm. 233, 299 und 698) 1 Th. Digitalinum pur. pulv. germanic. in 4 Th. 95proc. Alkohols, wozu nur schwache Erwärmung erforderlich ist. Nach dem Erkalten fügt man unter Umrühren oder

Schütteln allmählich 5 Th. Aether (0,72) hinzu und lässt unter Schutz vor Verdunstung 24 Stunden ruhig stehen. Die alkoholisch-ätherische Lösung wird dann abgehoben oder abgegossen, hierauf gewogen oder gemessen und ihr Gehalt an Trockensubstanz (= A) mittels einer Probe bestimmt. Sodann destillirt man den Aether und den grössten Theil des Alkohols ab, bis das Gewicht des Rückstandes nur mehr gleich ist 1,6 . A. Diesen vermischt man mit 2,4 . A Wasser, lässt 24 Stunden vor Verdunstung geschützt stehen, bringt das ausgeschiedene Rohdigitalin in nicht zu dicker Schicht auf eine Nutsche, lässt abtropfen, ohne zu saugen, wäscht mit 10proc. Alkohol und zum Schlusse mit Wasser aus und trocknet endlich das Product auf Thon- oder Gyps-Platten bez. im Vacuum. Das trockene Rohproduct wird aus kochendem 95proc. Alkohol unter Anwendung von Blutkohle umkrystallisirt.

Hesperidin in Buccoblättern bespricht P. Zenetti (Arch. Pharm. 233, 104).

Hydrastinbestimmung beschreibt O. Linde (Ph. Centrh. 1895, 349).

Hygrin und Hygrinsäure besprechen C. Liebermann und G. Cybulski (Ber. deutsch. 1895, 578).

Constitution des Maclurins untersuchten G. Ciamician und P. Silber (Ber. deutsch. 1895, 1393), sowie Ch. S. Bedford und A. G. Perkin (J. Soc. 1895, 933).

Morphium in Opium hat L. F. Kebler (J. Chemical 1895, 464) auf verschiedene Arten bestimmt, fand aber, dass zur Zeit noch keine Methode bekannt ist, welche zufriedenstellende Resultate liefert. — Morphiumbestimmung bespricht E. Dieterich (Ph. Centrh. 1895, 21).

Reactionen des Morphiums prüfte G. Bruylants (Bull. chim. 13, 497). — Mikroskopische Kenntniss des Opiums nach Mjöen (Arch. Pharm. 233, 533).

Morphiumhydrochlorid. W. Göhlich (Arch. Pharm. 233, 631) untersuchte 52 Präparate des Handels. Nur eins derselben entsprach der Formel $C_{17}H_{19}NO_3 . HCl + 3H_2O$, die übrigen enthielten weniger Krystallwasser.

Narceïn und dessen Beziehungen zum Narcotin untersuchte M. Freund (Lieb. Ann. 286, 248).

Nicotin und dessen Constitution untersuchte A. Pinner (Ber. deutsch. 1895, 456 u. 1932; Arch. Pharm. 233, 572); — desgl. A. Pictet (Ber. deutsch. 1895, 1904) und V. Oliveri (Gazz. ital. 25, 59).

Nicotinsäureäthylester und die Ueberführung desselben in β-Amidopyridin nach F. Pollak (Monat. Chem. 1895, 45).

Zur Herstellung von Nicotin wird nach H. Parenty und E. Grasset (C. r. 119, 1273) der wässerige Auszug von Tabakabfällen mit Alkali versetzt und als feiner Regen durch Petroläther fliessen gelassen, welches die Base aufnimmt und alsdann durch Schütteln mit

der geeigneten Menge Oxalsäure sofort fast reines Nicotinquadroxalat, $C_{10}H_{14}N_2 . 2C_2H_2O_4$, ergibt. Durch Destillation dieses Salzes und Rectification des Destillates mit Kalk bez. Bleiglätte oder durch Destillation des Salzes mit Kalk kann man leicht die Base erhalten. Die tödtliche Dose derselben beträgt 20 bis 21 mg.

Sophora angustifolia, dessen Alkaloid untersuchte Matrin (Arch. Pharm. 233, 441).

Strychnin-Untersuchung von Mankiewicz (Arch. Pharm. 233, 508).

Thebaïn untersuchten M. Freund und E. Göbel (Ber. deutsch. 1895, 941).

Theobromin untersuchten St. Bordzynski (Ber. deutsch. 1895, 1113) und Em. Fischer (das. S. 2480).

Salicylsaures Theobromin. Nach E. Merck (D. R. P. Nr. 84 987) werden 10 k Theobromin mit 8 bis 10 hl Wasser angeschlemmt und zum Kochen erhitzt, sodann Salicylsäure bis zu völliger Lösung hinzugegeben, wozu etwa 12,5 k erforderlich sind. Nach dem Erkalten der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich das salicylsaure Theobromin krystallinisch aus; durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wird es von Spuren bez. beigemengter überschüssiger Salicylsäure befreit und besitzt dann die der chemischen Formel $C_7H_8N_4O_2 . COOC_6H_4OH$ entsprechende Zusammensetzung. Das salicylsaure Theobromin reagirt sauer, kann also auch die Verdauungsthätigkeit nicht ungünstig beeinflussen; es wird im Magen nicht zersetzt und besitzt einen angenehmen bitteren Geschmack. Während das Theobromin-Natrium-Natriumsalicylat, welches überhaupt keine chemische Verbindung, sondern eine Mischung ist, schon durch Luft, Kohlensäure und Feuchtigkeit leicht zersetzt wird, also stets sehr vorsichtig aufbewahrt werden muss, ist dieses Salz eine durchaus beständige Verbindung. Das salicylsaure Theobromin soll als Arzneimittel Anwendung finden.

Vellosin, ein Alkaloid der Pereirorinde nach M. Freund und Ch. Fauvet (Lieb. Ann. 282, 247).

Bestimmung von Alkaloiden in narkotischen Extracten nach E. Dieterich (Ph. Centrh. 1895, 163) und van Ledden-Hulsebosch (das. S. 205).

Aetherische Oele.

Gewinnung ätherischer Oele. Société Jeancard & Gazan (D. R. P. Nr. 83 107) empfiehlt, die Oeldämpfe von den Wasserdämpfen durch Luftkühlung zu trennen (vgl. Z. angew. 1895, *646).

Zur Erhöhung der Geruchsstärke wohlriechender Flüssigkeiten will R. Schmidt (D. R. P. Nr. 82 297) Stoffe zusetzen, welche bei Handwärme gasförmig werden, z. B. Kohlenwasserstoffe, wie Butan, Tetramethylmethan, Isopenthan, Aldehyde, Aetherarten, wie Aethylenäther u. s. w., alle mit einem Siedepunkt unter $+30°$

bei 1 Atm., sowie Kohlensäure, Stickstoffoxydul, Methan, Luft u. s. w. Besonders deutlich wird eine Erhöhung des Geruchs merkbar, wenn die wohlriechende Flüssigkeit mit einem bei Zimmertemperatur gasförmigen Körper, z. B. Methan, gesättigt wird, jedoch ohne wesentliche Verstärkung des Druckes. Beim Oeffnen der Flasche wird sich in diesem Falle langsam Gas erzeugen, das die Geruchsstoffe mitreisst, und somit kann die Geruchsintensität während der ganzen Verdampfungszeit constant gehalten werden. In Bezug auf die Zimmerparfüms, bei deren Verwendung eine augenblickliche Verbreitung des Parfüms in der Luft gewünscht wird, ohne dass sich dabei Tropfen von nicht verdampfter Flüssigkeit abscheiden, ist der zugesetzte Körper eine Flüssigkeit mit einem Siedepunkt nicht über $+30^0$ und wird in solcher Menge eingeführt, dass er das hauptsächlichste Lösungsmittel des Geruchsstoffes bildet. Hierdurch wird bei der Verwendung eine augenblickliche und vollständige Verdampfung erreicht.

Verfahren zur Gewinnung von Eucalyptol aus Eucalyptusöl oder anderen ätherischen Oelen besteht nach L. R. *Scammell* (D. R. P. Nr. 80118) in dem Zusatze einer Lösung von Phosphorsäure von etwa 1,785 spec. Gew. zu dem Eucalyptol enthaltenden Oele. Die so erhaltene krystallinische Verbindung von Eucalyptol-Phosphat wird durch Abpressen oder Centrifugiren gereinigt und durch heisses Wasser reines Eucalyptol abgeschieden, welches sofort ohne fractionirte Destillation verwendet werden kann. Die Reaction erfolgt nach folgender Gleichung:



$$C_{10}H_{18}O + H_3PO_4 = C_{10}H_{18}O . H_3PO_4.$$

Die Mengenverhältnisse der Phosphorsäure und des Eucalyptols sind aus obiger Gleichung leicht zu berechnen, und zwar entsprechen 100 g Eucalyptol 61,1 g reiner Phosphorsäure.

Die Zersetzung des Eucalyptol-Phosphates durch Wasser erfolgt nach folgender Gleichung:



$$C_{10}H_{18}O . H_3PO_4 + xH_2O = C_{10}H_{18}O + H_3PO_4 . xH_2O.$$

Die Darstellung von Fettsäureestern der Terpenalkohole $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{20}O$ gelingt nach J. *Bertram* (D. R. P. Nr. 80711) bei niederen Temperaturen ausserordentlich leicht, wenn man die organischen Säuren unter Zusatz kleiner Mengen von unter Umständen verdünnten Mineralsäuren auf die betreffenden Alkohole einwirken lässt. Bei Anwendung von Ameisensäure beginnt die Veresterung in concentrirter Lösung auch ohne Zusatz von Mineralsäuren, schneller jedoch verläuft die Reaction bei Anwesenheit derselben. In vielen Fällen kann man die ätherischen Oele, in welchen Terpenalkohole in grösseren Mengen vorkommen, direct verestern, so beim Linaloöl, Geraniumöl, Palmarosaöl, Citronellöl, Corianderöl, Petitgrainöl und anderen mehr. 100 Th. Terpineol, Linalool, Geraniol, Borneol oder Menthol u. s. w. werden mit 200 bis 300 Th. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure oder Valeriansäure u. s. w. unter Zusatz von 5 bis 10 Th. Schwefelsäure oder Salpetersäure u. s. w. gemischt. Durch Abkühlen

hat man dafür zu sorgen, dass die Temperatur von 20 bis 25° nicht überschritten werde, da sonst Abspaltung von Kohlenwasserstoffen eintritt. Nach beendeter Reaction wird mit Wasser verdünnt. Der abgeschiedene Ester wird durch Schütteln mit Sodalösung von anhaftender Säure befreit und durch Rectificiren bez. Fractioniren im luftverdünnten Raume oder mittels Wasserdampf gereinigt. Zur Darstellung der Valerian- und Buttersäureester bedarf es einer etwas höheren Temperatur von 70 bis 80°. — In vielen Fällen kann man die ätherischen Oele, in welchen Terpenalkohole in grösseren Mengen enthalten sind, direct verestern, so beim Linaloëöl, dem Geraniumöl, dem Palmarosaöl, dem Citronellöl, Corianderöl, Petitgrainöl und anderen mehr. — 100 Th. Linaloeöl, Geraniumöl, Citronellöl u. dgl. werden bei 10 bis 15° mit 100 bis 200 Th. Essigsäure unter Zusatz von 3 bis 10 Th. Schwefelsäure gemischt. Die sofort eintretende Reaction muss meistens durch Abkühlen gemässigt werden; die Temperatur des Gemisches darf 25 bis 30° nicht überschreiten. Man mischt das Reactionsproduct mit Wasser, befreit das abgeschiedene Oel durch Waschen mit Sodalösung von anhaftenden Säuren und kann dasselbe alsdann entweder direct verwenden oder durch Rectificiren oder Fractioniren mit Wasserdampf oder im luftverdünnten Raume reinigen. — Die Ester der Terpenalkohole finden ebenso wie die veresterten ätherischen Oele in der Parfümerie Verwendung, einige derselben, Bornylformiat und Bornylvalerianat, Menthylformiat und Menthylvalerianat, aber auch als Arzneimittel. Ueber die Eigenschaften der bisher hergestellten Verbindungen ist noch Folgendes zu bemerken:

Bornylformiat	flüssig,	Siedepunkt	90°	bei 10 bis 11 mm Druck,
Bornylpropionat	„	„	109 bis 110°	„
Bornylacetat	Schmp. 29°,	„	96°	„
Bornylbutyrat	flüssig,	„	120 bis 121°	„
Bornylvalerianat	„	„	128 bis 130°	„
Menthylformiat	Schmp. 9°,	„	95°	„
Menthylacetat	flüssig,	„	109°	„
Menthylvalerianat	„	„	125 bis 127°	„
Linalylformiat	„	„	100 bis 103°	„
Linalylacetat	„	„	108 bis 110°	„
Linalylpropionat	„	„	115°	„
Geranylformiat	„	„	104 bis 105°	„
Geranylacetat	„	„	110 bis 115°	„
Terpinylformiat	„	„	98 bis 100°	„
Terpinylacetat	„	„	105 bis 110°	„
Isobornylformiat	„	„	110°	bei 14 mm Druck.
Isobornylacetat	„	„	106 bis 107°	bei 15 mm Druck.

Rosenöl bez. Rhodinol will A. Pertsch (D. R. P. Nr. 80 007) aus Geraniumöl von Pelargonium odoratissimum gewinnen. Da der Siedepunkt des Rhodinols im annähernden Vacuum (14 mm Druck) bei 122 bis 123° liegt, so ist es leicht möglich, dasselbe durch fractionirte Destillation von den anderen wohlriechenden Bestandtheilen des genannten Geraniumöls zu trennen, indem man die zwischen 120 und 130°

destillirende Fraction besonders auffängt und die anderen Fractionen zur Gewinnung von Stearopten und zu anderen Präparaten verwendet. Die bei der fractionirten Destillation des Geraniumöls zwischen 120 und 130° destillirende Fraction kann als unreines Rhodinol betrachtet werden. 1,550 k unreines Rhodinol und 1,150 k Essigsäureanhydrid werden sorgfältig zusammengemischt, in einen emaillirten Autoclaven gebracht und diese Mischung auf dem Oelbade während ungefähr 8 Stunden auf 140 bis 145° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reactionsproduct zuerst mit alkalischem und nachher mit reinem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Product vollständig von Essigsäure befreit ist. Das eine flüssige Masse darstellende Reactionsproduct wird alsdann im Vacuum destillirt und die zwischen 127 und 132° abdestillirende Fraction, welche besonders aufgefangen wird, stellt den Acetylester des Rhodinols dar. Dieser Aether wird mit einem gleichen Volumen Alkohol gemischt und durch allmähliches Zusetzen von 1 Mol. Kali auf 1 Mol. Acetylrhodinol unter beständigem Umrühren verseift, wobei sich die Mischung erwärmt. Durch einstündiges Stehenlassen, unter zeitweisem Umrühren, lässt man die Reactionsmasse erkalten und befreit dieselbe vom Alkohol durch Abdestilliren dieses letzteren unter verdünnter Atmosphäre bez. unter einer 100° nicht erreichenden Temperatur. Der im Destillirapparat verbleibende Rückstand wird mit einem Ueberschuss Wasser versetzt und so lange durch langsames Wasserabscheiden gewaschen, als noch Spuren von Kali im abgeschiedenen Waschwasser vorhanden sind, nachher filtrirt und schliesslich im Vacuum destillirt, indem man hierbei die zwischen 120 und 125° destillirende Fraction auffängt. Die so erhaltene ölartige, farblose Flüssigkeit besitzt den lieblichen Geruch des feinsten Rosenöls und ist demselben in allen Beziehungen gleichwerthig.

Fenchon untersuchte sehr eingehend O. Wallach (Lieb. Ann. 284, 324), desgl. Thujon und Carvon (das. 286, 90 und 119), Phelandren (das. 287, 371), desgl. Oxymethylenverbindungen einiger Ketone der Terpenreihe (Ber. deutsch. 1895, 31), — Limonennitrosochloride (das. S. 1308), — Isomerien innerhalb der Terpenreihe (das. S. 1955), — Pinol (das. S. 2708); auf diese wichtigen Arbeiten sei besonders verwiesen.

Isoborneol. J. Bertram und H. Walbaum (J. prakt 49, 1) haben gefunden, dass Camphen beim Erwärmen mit einem Gemisch von Essigsäure und kleinen Mengen verdünnter Mineralsäuren leicht und vollständig in einen Ester $CH_3CO_2C_{10}H_{17}$ umgewandelt wird, welcher beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung in einen festen Alkohol $C_{10}H_{18}O$, das Isoborneol, übergeht.

Resedawurzelöl besteht nach J. Bertram und H. Walbaum (J. prakt. 50, 555) wesentlich aus Phenyläthylsenföl.

Cassiaöl enthält nach J. Bertram und R. Kürsten (J. prakt. 51, 316) Orthocumaraldehydmethyläther.

Pinen untersuchten F. Tiemann und Semmler (Ber. deutsch. 1895, 1344), — desgl. Linanool und Geraniol (das. S. 2126 u. 2141),

— desgl. Terpineol (das. S. 2189), — Tiemann desgl. Campher (das. S. 1079).

Limettöl enthält nach E. Gildemeister (Arch. Pharm. 233, 174) Links-Linalool und Links-Linalylacetat. — Linaloëöl enthält nach Ph. Barbier (C. r. 121, 168) wesentlich Licareol $C_{10}H_{18}O$.

Ortsbestimmungen in der Terpenreihe nach A. Baeyer (Ber. deutsch. 1895, 639, 1586 u. 2289).

Eugenolderivate besprechen Ch. Gassmann und E. Krafft (Ber. deutsch. 1895, 1870).

Amerikanisches Pfeffermünzöl untersuchten F. B. Power und Cl. Kleber (Arch. Pharm. 232, 639); sie haben darin nachgewiesen:

1. Acetaldehyd $CH_3.COH$.
2. Isovaleraldehyd $(CH_3)_2CH.CH_2.COH$.
3. Essigsäure $CH_3.CO_2H$.
4. Isovaleriansäure $(CH_3)_2CH.CH_2.CO_2H$.
5. Pinen (inactiv?) $C_{10}H_{16}$.
6. Phellandren $C_{10}H_{16}$.
7. Linkslimonen $C_{10}H_{16}$.
8. Cineol $C_{10}H_{18}O$.
9. Menthon $C_{10}H_{18}O$.
10. Menthol $C_{10}H_{19}OH$.
11. Menthylacetat $C_{10}H_{19}.C_2H_3O_2$.
12. Menthylisovalerianat $C_{10}H_{19}.C_5H_9O_2$.
13. Menthylester von $C_8H_{12}O_2$: $C_{10}H_{19}.C_8H_{11}O_2$.
14. Ein Lacton $C_{10}H_{16}O_2$.
15. Cadinen $C_{15}H_{24}$.

Aetherisches Oel von Ledum palustre empfiehlt J. Trapp (Ph. Russ. 1895, 561) als Ersatz für Campher.

Ylang-Ylang-Essenz enthält nach A. Reychler (Bull. chim. 11, 576) wesentlich Ylangol oder Linalool.

Riechstoffe bespricht Büttgenbach (Z. angew. 1895, 401).

Sonstige organische Verbindungen.

Darstellung von Hydrazin nach H. v. Pechmann (D. R. P. Nr. 79885). Durch Addition von 2 Mol. schwefliger Säure an Cyankalium entsteht eine Säure, welcher wahrscheinlich die Zusammensetzung $CH_2(SO_3H)NH(SO_3H)$ zukommt, welche jedoch nicht in freiem Zustande, wohl aber als Alkalisalz beständig ist. Durch Einführung einer Nitrosogruppe in das secundäre Kaliumsalz entsteht ein gelbes, prächtig krystallisirendes Salz von der vermuthlichen Zusammensetzung $CH_2(SO_3K).N(NO)(SO_3K)$, dessen Säure ebenfalls in freiem Zustande nicht existenzfähig ist. Durch Einwirkung reducirender Substanzen und nachheriges Kochen mit Säuren entstehen aus dem gelben Salz Salze des Hydrazins, welche auskrystallisiren.

Hydrazin erhält man nach P. Duden (D. R. P. Nr. 80466) durch Reduction der Nitrosoabkömmlinge des Hexamethylenamins. 1 Th. Dinitrosopentamethylentetramin wird in der 50fachen Menge Alkohol

suspendirt und zu der nahe am Sieden befindlichen Lösung so lange 3- bis 4proc. Natriumamalgam zugegeben, bis eine Probe auch beim Abkühlen kein unverändertes Nitrosamin mehr auskrystallisiren lässt. Die vom Quecksilber getrennte Lösung wird dann mit Wasser versetzt und der grösste Theil des Alkohols abgetrieben. Durch Zusatz von Schwefelsäure und Benzaldehyd wird nun das gebildete Diamid als Benzalazin abgeschieden. — Ein Gemenge von 1 Th. Trimethylentrinitrosamin mit 6 Th. Zinkstaub wird unter beständigem guten Rühren eingetragen in die 40fache Menge eiskalter 10proc. Natronlauge, wobei dafür zu sorgen ist, dass die Temperatur allmählich bis 20° ansteigt. Sobald der Nitrosokörper verschwunden ist, wird das Filtrat vom Zinkstaub mit Schwefelsäure angesäuert und das in der Lösung enthaltene Hydrazin als Benzalazin oder nach dem Einengen der Lösung als Sulfat abgeschieden. In ähnlicher Weise verfährt man bei der Verarbeitung des Dinitrosopentamethylentetramins.

Neue Bücher.

L. Gattermann: Die Praxis des organischen Chemikers. (Leipzig, Veit & Cp.)

Zunächst werden die in organischen Laboratorien üblichen Arbeitsverfahren beschrieben, dann die zur Herstellung organischer Verbindungen dienenden Reactionen in anschaulicher Weise. Das Buch ist geeignet, Lehrenden und Lernenden die Arbeiten in organischen Laboratorien wesentlich zu erleichtern und daher zu empfehlen.

G. v. Georgievics: Lehrbuch der Farbenchemie. (Leipzig, Fr. Deuticke.)

Verf. gibt auf 280 Seiten eine anschauliche Darstellung der Farbenchemie, welche besonders allen Färbereichemikern empfohlen werden kann. Auffallend ist jedoch, dass als Quelle für die neueren Patente nur die Berl. Ber. angeführt werden, da doch Fischer's Jahresber. der chem. Technologie die neuen Patente viel vollständiger und ausführlicher bringt.

C. Kippenberger: Beiträge zur Reinisolirung, quantitativen Trennung und chemischen Charakteristik von Alkaloiden und glycosidartigen Körpern in forensen Fällen. (Wiesbaden, C. W. Kreidel.)

Verf. gibt eine kurze, aber besonders für Gerichtschemiker recht beachtenswerthe Anleitung zum Nachweise der Alkaloide in verwesenden Cadavern.

L. Marchlewski: Die Chemie des Chlorophylls. (Hamburg und Leipzig, Leop. Voss.)

Eine mit sehr sorgfältiger Literaturzusammenstellung versehene recht gute Darstellung der heutigen Chemie des Chlorophylls, an dessen Erforschung sich Verf. vielfach selbst betheiligt hat.

E. Merck, Darmstadt: Bericht über das Jahr 1894.

Das Heft 113 bringt besonders schätzenswerthe Mittheilungen über Alkaloide, neue Arzneimittel u. dgl.

Rich. Meyer: Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe. (Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn.)

In der vorliegenden 6. Lieferung bespricht Verf. die neuere Entwickelung der Theerfarbenindustrie, besonders die Azofarbstoffe und die Di- und Triphenylmethanfarbstoffe. Die folgende (7.) Lieferung soll den Schluss dieses empfehlenswerthen Werkes bringen.

R. Nietzki: Chemie der organischen Farbstoffe. (Berlin, Julius Springer.) 2. Aufl. Pr. 8 Mk.

Eine ganz vortreffliche Uebersicht der heutigen Farbstoffchemie, welche besonders auch allen Studirenden nur bestens empfohlen werden kann. Die Farbstoffe werden eingetheilt in

1. Nitrokörper.
2. Azofarbstoffe.
3. Hydrazonfarbstoffe.
4. Oxychinone und Chinonoxyme.
5. Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe.
6. Chinonimidfarbstoffe (einschl. Induline).
7. Anilinschwarz.
8. Chinolin- und Acridinfarbstoffe.
9. Thiazolfarbstoffe.
10. Oxyketone und Xantone.
11. Indigofarbstoffe.
12. Farbstoffe unbekannter Constitution.

Die wichtigste chemische Literatur wird angegeben, die technische — welche bekanntlich in Fischer's Jahresbericht sehr vollständig enthalten ist — nur sehr wenig berücksichtigt.

Schimmel & Cp. (Inhaber Gebr. Fritzsche): Bericht.

Der vorliegende Bericht für October 1894 bringt eine Fülle werthvoller Mittheilungen über ätherische Oele und deren Untersuchung und Gewinnung.

Fr. Schmidt: Helfenberger Annalen 1894.

Das vorliegende Heft der von der Chemischen Fabrik Eugen Dieterich herausgegebenen Berichte enthält wieder beachtenswerthe Mittheilungen über Untersuchung von Fetten, Extracten, Morphiumbestimmung u. dgl.

VI. Gruppe.

Glas, Thon, Cement, künstliche Steine.

Glas.

Jenaer glastechnisches Laboratorium bespricht Glinzer (Z. angew. 1895, 329), besonders die Ableitung des „thermischen Widerstandscoëfficienten“

$$F = \frac{P . \sqrt{\varkappa}}{E . \alpha . \sqrt{s . c}},$$

eines Ausdrucks, dessen Grösse einen Maassstab abgibt für den Widerstand, den ein Glas von bestimmter Zusammensetzung bei plötzlicher Abkühlung zu leisten vermag. Eine ähnliche Untersuchung für plötzliche Erhitzung bietet weniger Interesse, da wegen der ungleich höheren Festigkeit des Glases gegen Zerdrückung die Gefahr einer dadurch hervorgebrachten Zertrümmerung weit geringer ist. Die Grössen, von denen obiger Ausdruck F abhängig ist, sind die Zerreissungsfestigkeit P k auf 1 qmm, die Wärmeleitungsfähigkeit $\varkappa$, der Elasticitätsmodul E k auf 1 qmm, der (lineare) Ausdehnungscoëfficient α, die specifische Wärme c und das specifische Gewicht s; letztere beiden von nebensächlichem Einfluss. Und zwar ist der Widerstand um so grösser, d. h. es werden um so stärkere Temperaturabstürze vertragen, je grösser die Zugfestigkeit ist (da beim Zerspringen die äusserste Schicht sich von der nächsten inneren trennen muss) und je grösser $\varkappa$ ist, d. h. je besser das Glas die Wärme ableitet, ferner je kleiner E, d. h. je leichter das Glas Formveränderungen zugänglich ist, und je geringer der Ausdehnungscoëfficient, d. h. um je weniger die zum Abspringen geneigte Schicht sich bei der Abkühlung zusammenzieht. Die für die Berechnung von F nöthigen Werthe brauchen nicht alle für jedes Glas experimentell ermittelt zu werden, vielmehr lassen sich die fehlenden nach neueren Arbeiten mehrerer Forscher (P und E: Winkelmann und Schott, Ann. Phys. 1894; α: Schott, Verh. Gewerbfl. 1892; $\varkappa$: Paalhorn, Dissert. 1894; c: Winkelmann, Wiedem. Ann. 1893) aus der chemischen Zusammensetzung des betreffenden Glases berechnen. Aus den für eine Reihe von

Gläsern bekannter Zusammensetzung experimentell ermittelten Werthen, z. B. des Leitungsvermögens $\varkappa$ lässt sich unter Berücksichtigung des procentischen Antheils der einzelnen Componenten für jede der letzteren ein gewisser Werth berechnen, welcher ihren specifischen Antheil an dem ganzen Leitungsvermögen kennzeichnet. Durch Anwendung dieser Werthe auf neue Gläser von bestimmter Zusammensetzung ergibt sich dann auf dem Wege der Rechnung das Leitungsvermögen $\varkappa$ für dasselbe und dieses stimmt hinreichend genau mit dem thatsächlich vorhandenen überein.

Thermometerglas besprechen J. Pernet, W. Jäger und E. Gumlich (Z. Instr. 1895, 2).

Perlmutterglas. Luxusgläser, welche aus hellem, halbopakem Beinglas mit Krystallüberfang bestehen. Unter dem klaren Ueberfang schillert das nur schwach weiss getrübte Glas opal- oder perlmutterartig hindurch. Oft hat das Perlmutterglas auch einen feinen leichten Farbton, bläulich, grünlich, gelblich, und dann ist die Wirkung noch schöner. Die Trübung des Perlmutterglases tritt erst bei dem Abkühlen und Wiederanwärmen des an der Pfeife befindlichen Kölbchens ein, darauf folgt dann der Ueberfang. Häufig werden Perlmuttergläser in cannellirten, gerieften, gekuppten Mustern aus Vorblasformen gearbeitet, und auf deren vielgestaltigen Oberflächen schillert das Farbenspiel besonders schön. (Sprechs. 1895, 171.) Bewährte Sätze für Perlmutterglas sind:

Sand	100	Sand	100
Potasche . . .	40	Potasche . . .	42
Mennige . . .	15	Kalisalpeter . .	4
Knochen . .	5 bis 7	Guano, geglüht	5 bis 10

Es ist selbstverständlich, dass man der Schmelze Brocken desselben Glases je nach Vorrath zusetzt. Die schwachen Färbungen des Perlmutterglases werden hergestellt, indem man z. B. auf 100 k Sand nimmt:

Für Grüngelb:	
Kupferoxyd	250 g
Uranoxydnatron	350 „
Für Hellgelb:	
Uranoxydnatron	450 g
Für Hellblau:	
Kobaltoxyd RKO	100 g

Glasfluss oder Email. Nach E. Trainer (D. R. P. Nr. 81754) werden die bekannten Fluss- und Trübungsmittel für Emaillen, wie Borax und Kryolith, ganz oder theilweise durch phosphorsaure Alkalien ersetzt.

Alabasterglas. Nach A. M. (Sprechs. 1895, 389) schmilzt man für einen brauchbaren Alabaster im gedeckten Hafen zusammen:

Reinsten Quarzsand	100 k
Potasche von mindestens 95 Proc. kohlensaurem Kali	45 „
Calcinirten Borax	3 „
Federweiss (kieselsaure Magnesia)	5 „

Nachdem das Gemenge gut geschmolzen, muss es sofort verarbeitet werden, damit es bei längerer hoher Ofenschmelztemperatur nicht blank schmilzt. Sollte dies dennoch geschehen sein, so schöpft man es in Wasser aus und schmilzt das abgeschreckte Glas nochmals bei nicht zu hoher Temperatur ein. — Bei Arbeit mit gedeckten Häfen empfiehlt es sich, das Alabasterglas im Hauptofen nur abzuschmelzen, dasselbe im Wasser abzuschrecken und das Schreckglas in einem separat gebauten Arbeitsöfchen mit einem Hafen einzuschmelzen und zu verarbeiten. Ein öfteres Anwärmen und langsames Erkaltenlassen bei der Arbeit verstärkt die Trübung. Ehe man den Hafen ausarbeitet, überzeuge man sich durch Anfertigung einiger Probekölbchen über die Beschaffenheit des Glases und wie oft und wie lange man anzuwärmen, überhaupt wie man zu arbeiten hat, um ein schönes und gleichmässiges Alabasterglas zu erhalten. Alabasterglasbruch kann man mit dem Gemenge zugleich einschmelzen. — Wie jedes Glas, so wird auch Alabasterglas durch färbende Metalloxyde verschieden gefärbt. Man erhält Türkis durch Zusatz von:

Kupferoxyd	700 g	auf
gemischt mit		100 k Sand
Kalisalpeter	4 k	des Gemenges.

Chrysopras durch Zusatz von:

Kupferoxyd	460 g	auf
Uranoxydnatron, lichtgelb . . .	700 „	100 k Sand
gemischt mit		des Gemenges.
Kalisalpeter	4 k	

Kupferrubin. Als praktisch bewährtes Gemenge wird empfohlen (Sprechs. 1895, 439):

Quarzsand, reinsten	100 Th.
Potasche, 90 Proc.	30
Soda, 90 Proc.	6
Borax, calcinirten	10
Mennige	1
Arsenikmehl	3
Eisenhammerschlag	0,3
Zinnasche	0,9
Kupferoxyd	0,6

Man mischt zunächst Sand, Potasche und Soda gut unter einander und theilt das Gemisch in 4 gleiche Theile. Man schmilzt hiervon hinter einander 3 Th. blank herunter und mischt inzwischen den 4. Gemengetheil innig mit den restirenden Gemengesubstanzen. Nachdem die 3. Gemengeeinlage blank geschmolzen und der Hafen nebst Inhalt sich in höchster Weissglut befindet, legt man rasch den letzten Gemengetheil ein, welcher alle Substanzen enthält, und schmilzt blank. Das blank geschmolzene Glas wird nun am Bindeeisen mit bekannter Weise zu Zapfen verarbeitet, wobei ein recht häufiges Anfangen und Anwärmen stattfinden muss. Die vom Bindeeisen abgesprengten Zapfen werden in eine viereckige, eiserne Kastenschaufel gelegt und unter fortwährendem langsamen Hin- und Herschwenken nach dem Kühlofen getragen. Hier

werden sämmtliche Zapfen in eine eiserne Muffel gelegt. Der Kühlofen wird so geheizt, dass er sich in dunkeler, qualmender Rothglut befindet. Nachdem alle Zapfen eingetragen, wird der Kühlofen geschlossen und der langsamen Abkühlung überlassen. — Sollten durch einen oder mehrere Fehler beim Gemengemachen, Schmelzen, Verarbeiten oder Abkühlen, ungefärbte oder leberige Zapfen erzielt worden sein, so schmilzt man diese Zapfen wiederum ein, schöpft das erschmolzene Glas in viel kaltes Wasser aus, zerstösst es nach dem Erkalten zu einem ganz groben Pulver und schmilzt es wiederholt ein, bläst das geschmolzene Glasgemenge mit einer rohen Kartoffel gut durch, schmilzt blank und verarbeitet es wiederum zu Zapfen. Als Gemengesatz für Gläser, welche mit vorstehendem Kupferrubin überfangen werden sollen, eignet sich nachstehender:

Quarzsand, reinsten	100 Th.
Soda, 90 Proc.	36
Mennige	12
Borax, calcinirten	5
Kalisalpeter	2
Antimonoxyd	0,5
Nickeloxydul, kohlensaures grünes	0,008

Für recht leuchtende Kupferrubine, z. B. für Transparentgemälde, wählt man bleireichere Sätze und muss dann auch den Bleigehalt in dem Glase, welches überfangen werden soll, entsprechend erhöhen.

Goldpurpur und Rubinglas bespricht kurz Moldenhauer (Z. angew. 1895, 184).

Barytglas wird besprochen (Sprechs. 1895, 687). Man kann Glasgemengen kohlensauren Baryt in den verschiedensten Mengen zusetzen, je mehr dies geschieht, desto ähnlicher wird das Glas dem Bleiglas, aber auch desto weniger widerstandsfähig wird es gegen saure oder ätzende Chemikalien, weshalb es sich wenig zur Anfertigung von Laboratoriumgläsern, sondern hauptsächlich für Luxusartikel und für optische Gläser, seines kräftigen Lichtbrechungsvermögens halber, eignet. Brauchbare Barytgläser erhält man z. B. durch Zusammenschmelzen im recht heiss gehenden Ofen von:

Quarzsand, reinster	100 Th.
Potasche, II. raffinirt, 90 Proc.	25
Soda, II. raffinirter, 90 Proc.	10
Kalkstein, reinster (Kreide, Marmor, Kalkspath)	20
Witherit, präparirter reinster englischer (kohlensaurer Baryt)	20
Brocken (Scherben) von Gläsern, welche aus Gemengen vorstehender Zusammensetzung erschmolzen wurden etwa	100

Zur Entfärbung verwendet man:

Kalisalpeter	3 Th.	
Arsenikmehl	1	
Borax, calcinirter	0,2	
Schwarzes Nickeloxydul	0,125	je nach Bedarf etwas
Phosphors. Rosa-Kobaltoxydul	0,010	mehr oder weniger.

Dieser Glassatz kann in der verschiedensten Weise abgeändert werden, man kann z. B. ein Glas, ganz analog einem Bleiglase, erschmelzen aus:

Sand	100 Th.
Potasche	33
Kohlensaurer Baryt	67

Das hieraus resultirende Glas ist sehr schwer, feurig und lichtbrechend, aber bei Weitem nicht so widerstandsfähig, wie Glas aus dem erstgenannten Gemenge. Setzt man in Barytglasgemengen an Stelle der Entfärbung färbende Metalloxyde, so erhält man sehr schöne feuerige Farbengläser, um so feueriger, je höher der Barytgehalt ist. Das Feuer wird noch weiter erhöht, wenn man keine Soda verwendet. Nachstehendes Gemenge empfiehlt sich für Farbengläser:

Quarzsand, reinster	100 Th.
Potasche, II. raffinirte, 90 Proc.	30
Kalkstein, reinster (Kreide, Marmor u. s. w.)	10
Witherit, feinster präparirter englischer .	40
Brocken (Scherben) von Glas, aus Gemengen derselben Composition erschmolzen, auch farbige von der Farbe, die man erschmelzen will	100

Glasschmelzofen von P. Sievert (D. R. P. Nr. 76 473). Während bei den bisherigen Glasschmelzöfen sich die Vorrichtungen zum Läutern und Abscheiden des Glases (Brücken, Scheidewände u. s. w.) in den Wannen befinden und in Folge nicht genügender Abkühlung einem raschen Verschleiss unterworfen sind, werden hier die Abscheidevorrichtungen ausserhalb des Ofens zwischen dem Schmelzwannenofen und dem Arbeitswannenofen angeordnet, in Gestalt eines Kanales, welcher Scheidewände und Brücken mit Durchlässen bez. mit Ueberlauf und innerer Luftkühlung enthält und von der äusseren Luft umspült wird.

Das Niederschmelzen des Glassatzes erfolgt nach G. Richter (D. R. P. Nr. 79 402) in rohrartigen Einsätzen, welche durch das Obergewölbe oder den Ring der Wanne hindurch geführt sind, von der den Wannenraum durchstreichenden Flamme umspült werden und unter oder über dem geschmolzenen Glase in der Wanne ausmünden.

Um bei Wannenöfen, die aus Schmelz- und Arbeitsöfen bestehen, ein Einfliessen mangelhaft geläuterten Glases aus dem Schmelzofen in den Arbeitsofen zu verhindern, wird nach G. Schluder (D. R. P. Nr. 82 304) durch Abstellen der Heizung die in dem Verbindungskanal zwischen beiden Oefen befindliche Glasmasse so lange in Erstarrung gehalten, bis die Läuterung des Glases in dem Schmelzraume vollendet ist — und hierauf durch Anlassen der Heizung wieder geschmolzen, worauf der Abfluss der geläuterten Glasmasse in den Arbeitsofen erfolgt.

Glühofen der Actiengesellschaft für Glasindustrie (D. R. P. Nr. 80 107 u. 82 218) jetzt mit Rostfeuerung versehen, statt früher (Pat. 45 838) mit Gasheizung.

Der Giesstisch für Glaswalzmaschinen von N. M. Miller (D. R. P. Nr. 80285 u. 82131) besteht aus einer Unterplatte und einer aus einem oder mehreren Stücken zusammengesetzten, auswechselbaren Oberplatte. Letztere ist deshalb auswechselbar auf ersterer angeordnet, um mit derselben Glaswalzmaschine sowohl glatte als auch mit Mustern oder dergl. versehene Glasplatten herstellen zu können.

Zur Herstellung von Glasplatten mit Drahtgeflechteinlage wird nach F. Overn und H. Pettit (D. R. P. Nr. 79256) das geschmolzene Glas zugleich mit dem Drahtgeflecht zwischen zwei Walzen hindurch geführt.

Glastafeln mit Drahteinlage. Nach F. Shuman (D. R. P. Nr. 83081) wird flüssige Glasmasse in unmittelbarer Aufeinanderfolge zu einer Tafel ausgewalzt, mit Drahtgeflecht belegt, letzteres durch eine mit Vorsprüngen versehene Walze in die noch flüssige Glasplatte eingedrückt und diese durch eine Walze wieder glatt gewalzt. Die Walzvorrichtung besteht aus einem fahrbaren Wagen, in welchem drei Walzen gelagert sind, von denen die erste glatt ist und zum Auswalzen der Glasmasse dient, während die folgende mit Vorsprüngen versehene Walze das ihr zugeführte Drahtgewebe eindrückt. Die letzte Walze ist wie die erste glatt.

Um bei der Herstellung von Glashohlkörpern mit Drahteinlage eine bessere Verbindung beider Stoffe zu erzielen, wird nach H. Guinard (D. R. P. Nr. 82609) die Drahteinlage vor und während des Pressens durch einen elektrischen Strom erwärmt. — Glastafeln mit Drahtgittereinlage erhält auch L. Appert (D. R. P. Nr. 81426) durch Walzen.

Vorrichtungen zum Ausstanzen von Glasgegenständen beschreiben P. Sievert (D. R. P. Nr. 81096) und Goerisch & Cp. (D. R. P. Nr. 78738).

Herstellung gepresster Glasgegenstände mit Hochglanzflächen nach Goerisch & Cp. (D. R. P. Nr. 79922 u. 82472). Zur Erzielung von Hochglanz durch Spannung der Glasoberfläche werden die Gegenstände in einer Form vorgepresst, in welcher die Ausladungen zu gering ausfallen und sodann einer Nachpressung in einer zweiten Form unterworfen, welche nur die Vertiefungen presst und weiter zurückdrückt.

Presse zur Herstellung von nahtlosen Gläsern von J. B. Vernay (D. R. P. Nr. 77728). — Presse zur Herstellung gläserner Syphonköpfe von H. L. Phillips (D. R. P. Nr. 77789).

Herstellung von Hohlkörpern. Nach M. Kann (D. R. P. Nr. 80344) wird Glas in Hohlformen gleichzeitig um zwei zu einander senkrecht stehende Achsen geschleudert und zwar mit um beide Achsen gleicher Geschwindigkeit zur Herstellung kugelförmiger Hohlkörper, mit um beide Achsen verschiedener Geschwindigkeit zur Herstellung ovaler Hohlkörper.

Glasmacherpfeife von W. Werner (D. R. P. Nr. 77792).

Das Verfahren zum Weichmachen der Enden von Glasstangen für Zwecke der Glasdrückerei von C. Herrmann (D. R. P. Nr. 82 007) besteht darin, dass hierzu nicht directe Flammenwärme, sondern strahlende Wärme benutzt wird.

Zur Herstellung von Glasröhren mit Hohlfäden werden nach Goerisch & Cp. (D. R. P. Nr. 79 928) in eine in einer Form befindliche flüssige Glasmasse mittels eines Stempels die den späteren Hohlfäden entsprechenden Eindrücke eingeprägt und sodann die Glasbutzen mit Hilfe zweier Glasmacherpfeifen in bekannter Weise ausgezogen. Das Verfahren gestattet, Glasröhren mit Hohlfäden nicht nur in beliebiger Anzahl, sondern auch von beliebigem Querschnitt herzustellen.

Herstellung von Glasstopfen für Tropfgläser nach O. Nicko (D. R. P. Nr. 82 004).

Maschine zur Herstellung verzierter Glastafeln von A. Gutmann (D. R. P. Nr. 81 555) ist für Sandstrahlbetriebe. — Kathedralglas stellt A. Freystadtl (D. R. P. Nr. 80 089) durch Aetzen her (vgl. J. 1894, 743).

Glasätzungen mittels Staniolschablonen nach Retzlaff & Cp. (D. R. P. Nr. 78 952). Das Staniol wird auf den zu ätzenden Glasgegenstand mittels Asphalt oder dgl. befestigt und sodann diejenigen Stellen, welche stehen bleiben sollen, mit Druckfarbe versehen. Hierauf werden die freiliegenden Theile des Staniols durch Säuren weggeätzt, worauf nach Entfernung der Druckfarbe mit Benzin die Aetzung des Glases vorgenommen werden kann. Das Staniol wird durch die Flusssäure nicht so stark angegriffen wie das Glas und bietet deshalb während der Glasätzung genügenden Schutz.

Damascirverfahren nach S. Evans (D. R. P. Nr. 80 341). Vor dem Auftragen der Damascirmasse werden diejenigen Stellen der Glasgegenstände, welche nicht damascirt werden sollen, mit einer Schutzmasse aus Asphalt, Lack oder dgl. überzogen. Die Damascirmasse damascirt dann beim Abtrocknen nur die Theile der Glasoberfläche, auf welche sie direct aufgetragen ist, d. h. sie reisst an diesen Stellen kleine Glassplitter aus dem Glase heraus, wodurch auf der Glasoberfläche Eisblumen ähnliche Figuren entstehen.

Glasverzierung mit Aluminium. Nach Ch. Marcot (D. R. P. Nr. 77 901) wird ein beliebig geformtes Werkzeug aus reinem Aluminium auf den zu decorirenden Gegenständen mit genügendem Druck aufgedrückt und in der Richtung der zu erzeugenden Verzierung fortbewegt. Hierdurch wird auf der Oberfläche eine metallische Verzierung erzeugt, welche auf derselben festsitzt und durch einfache Reibung oder Waschung nicht verwischt werden kann.

Vergoldung von Glas mittels Glanzgoldes. Nach A. Eisenberg (D. R. P. Nr. 83 502) wird das auf das Glas aufgetragene und abgerauchte Glanzgold vor dem Einbrennen mit einer indifferenten und unschmelzbaren Schutzschicht aus Thon oder dgl. bedeckt. Nach stattgehabtem Einbrennen des Goldes kann diese Schutzschicht, welche

jede Deformation des Glasgegenstandes verhindert und deshalb die Anwendung einer hohen Einbrenntemperatur gestattet, von dem Glase leicht entfernt werden.

Zur Herstellung von durchsichtigen Silberspiegeln wird nach A. Rost (D. R. P. Nr. 82 818) die bekannte Durchsichtigkeit sehr dünner Metallblätter in der Weise zur Erzeugung durchsichtiger Silberspiegel benutzt, dass der auf der Glasplatte sich bildende Niederschlag unterbrochen wird, bevor derselbe in Folge zu grosser Stärke undurchsichtig wird. Nach dem Abwaschen und Trocknen des Belages wird letzterer mit farblosem Lack überzogen.

Silberspiegel. F. L. O. Wadsworth (Z. Instr. 1895, 22) empfiehlt das von Brashear angegebene Verfahren der Glasversilberung als bestens bewährt. Man löst 90 g Zucker in 1 *l* destillirtem Wasser und fügt 175 cc Alkohol und 4 cc Salpetersäure von 1,22 spec. Gew. zu. Die Mischung soll bis zur Verwendung mindestens eine Woche stehen, da sie um so besser wirkt, je länger sie steht. Die Silberlösung ist eine ammoniakalische Lösung des Oxydes, aus dem Nitrat niedergeschlagen, zu welcher man vor dem Gebrauche eine Aetzkalilösung im Verhältniss von 0,5 g Aetzkali (in Alkohol gereinigt) zu 1 g Silbersalz hinzufügt. Folgende Tabelle ergibt den Bedarf an Silbernitrat, Aetzkali und Ammoniak, sowie die entsprechende Menge der Reductionsflüssigkeit für Spiegel von verschiedener Grösse.

Für Spiegel vom		Silbernitrat $AgNO_3$	Aetzkali KOH	Ammoniak (spec.G.0,88) $NH_3 + H_2O$	Reductions-Flüssigkeit
Durchmesser	Flächeninhalt				
30 cm	707 qc	15 g	7,5 g	12 cc	85 cc
25	491	11	5,5	9	65
20	314	7	3,5	6	40
15	177	4	2,0	3	25
10	78,5	1,8	0,9	1,5	10
5	19,6	0,5	0,25	0,5	3

Silbernitrat und Aetzkali werden gesondert gelöst, jedes in etwa 100 cc Wasser auf 1 g Salz. Zur Silberlösung wird etwa die Hälfte der Ammoniakflüssigkeit zugegeben, der Rest derselben mit destillirtem Wasser im Verhältniss von 1:5 verdünnt und dann langsam hinzugefügt, bis der gebildete Silberniederschlag eben wieder aufgelöst wird. Während des letzten Theiles dieser Operation muss die Lösung dauernd bewegt und das Gefäss geneigt oder geschüttelt werden, um das an den Seitenwänden Haftende abzuspülen. Nunmehr füge man die Aetzkalilösung hinzu, mische tüchtig durch und füge, falls ein Niederschlag bleibt, unter Anwendung derselben Vorsichtsmaassregeln wie vorhin von der verdünnten Ammoniakflüssigkeit so viel hinzu, bis der Niederschlag beinahe wieder gelöst ist. Zum Schluss soll die Flüssigkeit eine leicht bräunliche, das Vorhandensein einer geringen Menge freien Silberoxydes

andeutende Färbung zeigen. Man lässt sie 5 Minuten stehen und filtrirt sie, falls viele suspendirte Theilchen vorhanden sind, durch grobes Filtrirpapier oder Baumwolle, worauf sie für den Gebrauch fertig ist. Brashear behält etwa $^1/_{10}$ der ursprünglichen Silberlösung zurück. Sobald die Hauptmenge, wie beschrieben, behandelt ist, setzt er von der zurückbehaltenen Silberlösung nach und nach zu, bis sich von Neuem ein deutlicher Niederschlag bildet, alsdann werden wechselweise etwas Ammoniak bis zur Auflösung dieses Niederschlages und einige Tropfen Silberlösung zur Neubildung eines solchen hinzugesetzt, bis alle Silberlösung aufgebraucht ist, indem man darauf achtet, dass zu allerletzt nicht Ammoniak-, sondern Silberlösung zugesetzt wird. Die erste Methode gibt indessen vollkommen befriedigende Resultate, wenn nur sorgfältig darauf geachtet wird, eine verdünnte Ammoniaklösung zu verwenden und während ihrer Hinzufügung die Flüssigkeit tüchtig zu bewegen. Nichtsdestoweniger ist es für Anfänger empfehlenswerth, nach der zweiten Methode zu arbeiten, bis sie die Gegenwart des freien Silberoxydes aus dem Aussehen der Lösung zu erkennen gelernt haben. Es ist vollkommen nutzlos, die Versilberung zu versuchen, ohne dass ein geringer Ueberschuss von Silberoxyd in der Lösung ist. — Zu der Lösung wird die erforderliche Menge Reductionsflüssigkeit hinzugefügt, das Ganze gut durchgemischt, in das Gefäss gegossen, in welchem die Versilberung vorgenommen werden soll, und der Spiegel, welcher zuvor gereinigt ist, mit der Fläche nach oben unmittelbar eingetaucht. Wenige Minuten nach der Mischung nimmt das Bad eine dunkelbraune Färbung an, welche allmählich heller wird, bis es zum Schluss wieder fast ganz klar erscheint. Bei der günstigsten Temperatur von 20° ist die Operation in 10 bis 15 Minuten beendet. Der Spiegel wird dann aus dem Bad herausgehoben, in geneigter Stellung einem Strom reinen Wassers ausgesetzt und dann die ganze Oberfläche mit einem reinen baumwollenen Trockenbausch heftig gerieben, bis der weissliche Niederschlag auf der Versilberungsfläche entfernt und diese vollkommen hell und spiegelnd ist. Alsdann setzt man den Spiegel hochkantig auf Löschpapier an einen warmen, staubfreien Ort und lässt ihn trocknen. Man erhält so eine glänzende, harte Oberfläche, welche keinerlei weitere Politur erfordert und daher frei von den feinen Polirrissen ist, die man selbst bei der sorgfältigsten Behandlung des Polirbausches nie vermeiden kann. Eine wichtige Bedingung für einen guten Erfolg ist die Verwendung reinen Waschwassers; es muss nicht unbedingt destillirtes Wasser, jedoch frei von Alkalien, Säuren und suspendirten Stoffen sein. — Kein anderer Umstand ist so wichtig für den Erfolg als eine gute Reinigung der zu versilbernden Fläche. Das blosse aufeinanderfolgende Baden der Oberfläche mit Säure, Aetzkali und Alkohol ist durchaus nicht genügend, ausgenommen bei unbearbeiteten Flächen[1]). Das beste Verfahren ist,

1) Es ist bemerkenswerth, dass die Versilberung einer bearbeiteten (geschliffenen, polirten) Fläche viel schwieriger ist, als die einer geblasenen Fläche, von welcher die oberste Schicht nicht entfernt ist.

die Oberfläche vollkommen mit heisser, starker Seifenlösung zu waschen, sie dann tüchtig mit einem baumwollenen Trockenbausch abzureiben, in reinem Wasser zu spülen und darauf in eine Schale mit starker Salpetersäure zu bringen. Alsdann bearbeite man die ganze Fläche nochmals mit einem an einem Glasstab befestigten Baumwollenbausch. Dabei muss die Fläche kräftig gerieben, nicht blos übergewischt werden. Alsdann giesse man die Säure ab oder bringe das Glas in eine andere Schale mit starker Aetzkalilösung und wiederhole das Reiben; endlich spüle man mit reinem Wasser und bringe es bis zur Versilberung in ein mit destillirtem Wasser gefülltes Gefäss. Die Anwendung von Alkohol ist unnöthig, ja, falls nicht das Glas nachher sorgfältig abgespült wird, geradezu nachtheilig. — Wenn organische Stoffe in beträchtlicher Menge auf der Oberfläche vorhanden sind, entferne man sie vor Beginn der Reinigung entweder durch Waschen in Alkohol oder besser in einem Schwefelsäurebade, dem man etwas übermangansaures Kali zugesetzt hat. Für die Reinigung grosser Spiegel empfiehlt Brashear, die Fläche nach ihrer Behandlung mit Salpetersäure und Aetzkali mit Kalk völlig rein und trocken zu reiben und sie alsdann entweder von Neuem in Wasser zu spülen oder nach der Politur mit Kalk trocken zu lassen, bis das Versilberungsbad fertig ist. Wenn die Fläche vollkommen rein ist, muss das destillirte Wasser gleichmässig die ganze Fläche benetzen und darüber hinfliessen. Natürlich muss die höchste Reinlichkeit bei all diesen Arbeiten obwalten. Man sollte sie vorzugsweise in Glas- oder Porzellangefässen vornehmen; die Finger dürfen niemals die zu versilbernde Fläche berühren. Wenn die Spiegel sehr gross sind, so ist es praktisch und ökonomisch, die zu versilbernde Fläche selbst als Boden des Versilberungsgefässes dienen zu lassen, und dessen Seitenwände durch Umlegen eines Streifens Paraffinpapier zu bilden, welcher durch ein Gummiband oder eine Schnur an seiner Stelle gehalten wird. Das Papier wird an der Spiegelkante durch schnelles Herumführen eines heissen Eisens längs der letzteren festgeklebt. Auf diese Weise wird ein flaches Gefäss gebildet, welches zunächst zur Aufnahme der Reinigungs- und zum Schluss der Versilberungsflüssigkeit dient. Andererseits kann man das Band auch nach der Reinigung an seinem Platze befestigen und es nur für das Silberbad benutzen, da nur dieses eine ökonomische Ausnutzung erfordert.

Gelbfärben des Glases durch Lasiren. Nach R. Zsigmondy (Sprechs. 1895, 1039) schmilzt man Phosphorsalz mit Silbernitrat zusammen, taucht das zu lasirende Glas, das vorher möglichst heiss zu machen ist, in diese Schmelze und lässt dasselbe möglichst rasch erkalten. Während des Eintauchens schon bemerkt man eine je nach dem Silbergehalte der Schmelze und der Temperatur des eingetauchten Gegenstandes mehr oder weniger intensive Gelbfärbung des Glases; man kann das Glas nun noch ganz kurze Zeit in der Schmelze lassen und hält die Färbung, welche in Folge der vollkommenen Durchsichtigkeit der Schmelze gut zu beobachten ist, dadurch fest, dass man den Gegenstand eben rasch

erkalten lässt. Nach dem Erkalten springt der Ueberzug aus Phosphorsalz von dem Glase ab, und das Glas erscheint lasirt. Sollten noch einzelne Theile der Schmelze am Glase haften bleiben, so kann man dieselben leicht durch Abspülen mit Wasser entfernen und durch Eindampfen wieder gewinnen. Die abgesprungenen Theile der Schmelze können gesammelt und wieder verwendet werden. Während leichtschmelzbares Thüringer Glas, in silberhaltige Phosphatschmelze getaucht, sich in wenigen Secunden intensiv gelb bis braungelb färbt, zeigt Tafelglas häufig schon etwas geringere Neigung, sich zu färben, wird aber auch noch braun, weitaus schwerer färben sich Spiegelglas und das Glas der böhmischen Verbrennungsröhren. — Von den ausgeführten Versuchen mögen nur folgende mitgetheilt werden:

1) Tafelglas,
2) Spiegelglas,
3) Normalglas von der Formel $Na_2PbSi_6O_{14}$,
4) " " " " $NaKPbSi_6O_{14}$,
5) " " " " $K_2CaSi_6O_{14}$,
6) " " " " $K_2Na_2PbCaSi_{12}O_{28}$,
7) Glas von Formel $K_2CaSi_5O_{12}$,
8) Käufliches Wasserglas, in Folge seines Eisengehaltes stark grünlich gefärbt.

Als Schmelze wurde verwendet ein Gemenge von

Silbernitrat	4 Th.
Natriummetaphosphat . . .	30 „

Die Behandlung der Schmelze und der Gläser geschah in gleicher Weise, wie in der ersten Versuchsreihe, nur wurden die Gläser, nachdem sie mit der silberhaltigen, auch in der Hitze farblosen Schmelze übergossen worden waren, noch etwa 5 Minuten lang in die rothglühende Muffel eingesetzt. Es zeigte sich dabei folgendes:

1) Das Tafelglas wurde sofort braungelb, nach einigen Minuten sehr intensiv gefärbt.

2) Spiegelglas (sehr rein weiss) färbte sich anfangs nicht, wurde nach etwa 1 Minute schwach weingelb; beim weiteren Verweilen in der Schmelze ebenso wie Tafelglas stark angegriffen, ohne an Färbung zuzunehmen.

3) Das Blei-Natronglas wurde schwach gelb, ähnlich dem Spiegelglas, blieb jedoch von der Schmelze unangegriffen.

4) Dieses Glas blieb ungefärbt.

5) Das Kali-Kalk-Normalglas wurde ebenso schwach gefärbt, wie das Natron-Blei-Normalglas Nr. 3.

6) und 7) färbten sich eine Nuance stärker weingelb, als die vorhergehenden, aber unvergleichlich schwächer, als Tafelglas.

8) Eigenthümlich verhielt sich das käufliche Wasserglas. Dieses färbt sich sofort intensiv braungelb, wurde von der Schmelze etwas angegriffen und bekam nach 5 Minuten dicke Krusten braunen Ueberfangs, der an einzelnen Stellen bläulich opalisirte.

Diese Versuchsreihe zeigt, dass es wenig von Belang ist, ob das Glas Kali oder Natron, Kalk oder Blei enthält, dagegen würde das Verhalten des Wasserglases vermuthen lassen, dass ein grosser Alkaligehalt und Mangel an zweibasischen Oxyden der Lasur günstig sei; aber auch diese Vermuthung ist falsch, wie weiter unten bewiesen werden soll. — Folgende Versuchsreihe umfasst die folgenden Glasarten:

9) Spiegelglas,
10) Glas von der Formel $KNaPbSi_5O_{12}$,
11) „ „ „ „ $KNaCaSi_5O_{12}$,
12) „ „ „ „ $K_2CaSi_4O_{10}$,
13) „ „ „ „ $K_2O^1/_3PbO^1/_3ZnO^1/_3BaOSi_6O_{12}$.
14) Tafelglas, weiss.
15) Schott'sches Gerätheglas.
16) Glas einer Probirröhre, weiches Glas.

Als Schmelze wurde dasselbe Gemenge verwendet wie oben.

Das Tafelglas und das Blei-Kali-Natron-Silicat Nr. 10 wurden sofort intensiv braun gefärbt; dann folgte die Probirröhre.

Viel schlechter färbte sich Glas 12 trotz seiner bedeutenden Schmelzbarkeit; es war bei dunkler Rothglut zu einem Klumpen zusammengeschmolzen, der sich nur langsam und unbedeutend färbt, dagegen vom geschmolzenen Phosphorsalz stark angegriffen wird.

Das Schott'sche Gerätheglas 15 färbt sich etwas langsamer als Tafelglas, jedoch genügend intensiv sienafarbig, weniger stark jedoch als die Probirröhre.

Glas 13 färbt sich, wie Glas Nr. 6, schwach weingelb und wird wenig angegriffen.

Spiegelglas Nr. 9 färbt sich, wie in der zweiten Versuchsreihe, ganz schwach gelb und wird stark angegriffen.

In dieser Versuchsreihe ist nur auffallend das Verhalten des Bleisilicatglases mit $3SiO_2$ und des Natronkalkglases mit $4SiO_2$; ersteres färbt sich intensiv, während alle anderen bisher untersuchten Bleigläser nur geringe Neigung zur Färbung zeigten. Dagegen war zu vermuthen, dass das stark basische und leicht schmelzbare Natronkalkglas Nr. 12 schon wegen seiner leichten Schmelzbarkeit grosse Neigung zeigen wird, Silber aufzunehmen und sich dabei zu färben. Dass das nur in geringem Grade geschah, zeigt abermals, dass andere Körper, als die Hauptbestandtheile des gewöhnlichen Glases bei der Silberlasur eine Rolle spielen. — Weitere Versuche ergaben, dass das Eisen, wenn es als Oxydul im Glase gelöst ist, dieses befähigt, Lasur anzunehmen. Denn reines Wasserglas, in die Silberschmelze getaucht, bleibt ungefärbt, dasselbe Glas, mit einem Zusatz von 2,4 Proc. Eisenoxyd unter Beifügen von reducirender Kohle abgeschmolzen, wird sofort intensiv braun gefärbt. Kohle allein bringt, dem Wasserglas zugesetzt, diese Wirkung nicht hervor, immerhin spricht die theilweise Gelbfärbung des kohlehaltigen Glases dafür, dass eine geringe Menge Kohle vom Glase aufgenommen, vielleicht eine Spur Silicium reducirt wird, und dass Kohle allein, dem Glase beigefügt, zur Lasurbildung, wenn auch nur in geringem Grade, beiträgt. — Beim gewöhnlichen Lasiren bestreicht man die Gläser mit Thon-Silbermischungen, lässt trocknen, erhitzt vorsichtig mehrere Stunden in der Muffel und achtet darauf, dass die Gläser sich dabei nicht verbiegen. Die so erzielten Färbungen sind denen mit Phosphatschmelze gleich. — Zsigmondy kann der Behauptung Ebell's, die Zusammensetzung der Gläser sei ohne Einfluss auf das Gelingen der Lasur, durchaus nicht beipflichten, da sich Gläser verschiedener Zusammensetzung durchaus verschieden verhalten. Allerdings sind für die Gelbfärbung beim Lasiren ganz andere Bestandtheile des Glases maassgebend, als diejenigen, auf welche man bisher Gewicht gelegt hatte. Nicht darauf kommt es an, ob im Glase

Kali oder Natron, Kalk oder Bleioxyd vorhanden ist, sondern auf die Anwesenheit von ganz zufälligen, nebensächlichen Bestandtheilen, auf die man bisher kein Gewicht gelegt hatte. Es wurde gefunden, dass es sowohl Blei- als auch Kalkgläser gibt, die sich schon beim Lasiren sofort und intensiv färben, dass dagegen alle Gläser von zuverlässiger Reinheit, gleichgültig ob sie Kali, Natron, Bleioxyd, Kalk, Baryt oder Zinkoxyd enthielten, ob die zweiwerthigen Oxyde vorherrschend waren oder ganz fehlten, wie bei den Wassergläsern, ob sie viel oder wenig Kieselsäure enthielten, entweder gar keine oder nur geringe Neigung zeigten, sich gelb zu färben. Dagegen wurde erwiesen, dass die Gegenwart von Eisenoxydul im Glase dieses in hohem Maasse befähigt, Lasur anzunehmen. Und noch ein anderer Umstand ist für die Lasur von hoher Bedeutung, ob das Glas in oxydirender oder reducirender Atmosphäre abgeschmolzen wurde. In ersterem Falle werden organische Stoffe, Schwefel, verbrennen, wird etwa vorhandenes Eisenoxydul in Oxyd übergehen, und das Glas wird seine Fähigkeit, sich beim Lasiren gelb zu färben, einbüssen. In letzterem Falle kann sich geradezu Kohlenstoff, z. B. als Russ, auf der Glasoberfläche niederschlagen, vom Glase aufgenommen werden und beim Lasiren entweder direct auf das Silberoxyd reducirend wirken, oder durch vorhergegangene Reduction von anderen Körpern, wie Eisenoxyd, Bleioxyd, ja selbst Kieselsäure im Schmelzofen. Bei Bleigläsern dürfte eine ganz vorübergehende Einwirkung von reducirenden Gasen genügen, um etwas Blei auszuscheiden, das sich dann in dem Glase ohne bemerkbare Farbe auflösen kann. Ist viel metallisches Blei im Glase gelöst, dann läuft das Glas beim Wiederanwärmen schwarz an, ist aber sehr wenig davon vorhanden, so dürfte ein derartiges Anlaufen nur schwierig stattfinden, wohl aber macht sich die Gegenwart desselben beim Lasiren bemerkbar. — Ob die Färbungen von metallischem Silber oder auch von Silbersilicaten veranlasst wird, ist noch fraglich.

Aufschriften auf Glas erzielt A. Daum (Centralz. Optik) am besten folgendermaassen: Man löst 36 g Natriumfluorid und 7 g Kaliumsulfat in 500 cc Wasser; andererseits löst man 14 g Zinkchlorid in 500 cc Salzsäure; beim Gebrauch mischt man beide Lösungen zu gleichen Theilen und trägt die Mischung mit einem Pinsel oder einer Gänsefeder auf. Nach $^1/_2$ Stunde sind die Schriftzüge matt geätzt.

Thonwaaren.

Kaolinsand von Kirchheim, Stat. Arloff, ist ein Gemisch von Quarzsand mit kieselsäurereichem Kaolin (Sprechs. 1895, 1371). — Thon von Klostergrab untersuchte A. Willert (das. S. 221).

Japanische Porzellanthone untersuchte M. Hosoki (Chem. Ind. 1895, 139):

	Thonsubstanz	Quarz	Feldspath
Idzumiyamastein . .	49,07	14,32	36,61
Amakusa-Erde . . .	60,66	9,63	29,71
Gairome	94,75	2,04	3,21

Die physikalischen Eigenschaften der Rohstoffe in der Fabrikation feuerfester Producte, besonders deren Plasticität bespricht P. Jochum (Z. deutsch. 1895, 50 u. 317).

Wirkung der Flussmittel in Thonen. Cramer (Thonzg. 1895, 633) bestimmte die Feuerfestigkeit verschiedener Kaolinmischungen im Vergleich mit Seeger'schen Kegeln. Von Alkalien und alkalischen Erden erniedrigen diejenigen den Schmelzpunkt am stärksten, welche das kleinste Atomgewicht haben.

Feuerfestigkeit amerikanischer Thone nach H. O. Hofmann (Thonzg. 1895, 340) — und Langenbeck (das. S. 119).

Alt-Athenische Thonscherben hatten nach Th. W. Richards (Am. Chem. 17, 152) folgende Zusammensetzung:

Siliciumdioxyd	56,00	Proc.
Aluminiumoxyd . . .	17,15	"
Eisenoxyd	8,64	"
Baryumoxyd	Sp.	
Calciumoxyd	6,05	"
Magnesiumoxyd . . .	4,63	"
Kaliumoxyd	2,80	"
Natriumoxyd	0,84	"
Wasser bei 105° . . .	0,70	"
Wasser bei Rothglut . .	3,31	"

Gesimsstücke aus Olympia aus dem 6. Jahrh. v. Chr. bestehen nach E. Cramer (Thonzg. 1895, 518) aus Scharmotte. Der als Bindemittel benutzte rothe Thon hatte nur eine geringe Festigkeit, war ziemlich mürbe und bröckelig, während das eigentliche Scharmottekorn einen steinzeugartigen, dichten Scherben und scharfkantigen muscheligen Bruch zeigte. Die Analyse dieser schwarz metallischen Stückchen ergab:

Kieselsäure	78,45
Thonerde	10,54
Eisenoxyd	7,12
Kalkerde	1,60
Magnesia	0,90
Alkalien	1,36

Thonwalzwerk von C. Buche (D. R. P. Nr. 78194), — Schlämmvorrichtung von J. Helldörfer (D. R. P. Nr. 79404), Formmaschine von O. Schwarz (D. R. P. Nr. 82660).

Pressen für Thonwaaren von P. Tzschabran (D. R. P. Nr. 79590), — H. Kleier (D. R. P. Nr. 81197), — L. Serwotka (D. R. P. Nr. 81256), — J. Mohs (D. R. P. Nr. 79340), — H. Bock (D. R. P. Nr. 80194), — O. Dannenberg (D. R. P. Nr. 80332), — C. Boese (D. R. P. Nr. 80343), — A. Tobias (D. R. P. Nr. 82122), — H. Ankele (D. R. P. Nr. 82438), — P. Runge (D. R. P. Nr. 79869), — Bernhardi (D. R. P. Nr. 79988).

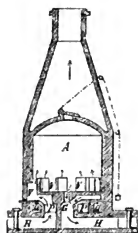
Verfahren zum Verschmauchen frisch eingesetzter Waare bei Ringöfen. Nach H. Spitta (D. R. P. Nr. 82831) wird die in den abkühlenden Kammern gelassene Luft durch den Ofenraum selbst, den ganzen Querschnitt desselben erfüllend, und zwar durch die leeren Kammern hindurch, in die frisch eingesetzte Waare geleitet und, mit Wasserdampf beladen, auf schnellstem Wege durch Fuchs und Heizöffnungen zugleich abgeführt. — Ringofen mit überschlagender Flamme von H. Diesener (D. R. P. Nr. 80529).

Kanalofen. Nach E. M. Bauer (D. R. P. Nr. 82374) bilden die Transportwagen mit der Kanalwandung geschlossene Kammern.

Kammerofen mit festen Heizwänden von La Taiëncerie de Gien (D. R. P. Nr. 81189).

Ofenanlage für Thonwaaren u. dgl. mit Gasfeuerung und Wechselbetrieb von W. F. Murray (D. R. P. Nr. 78321). Mehrere Oefen A (Fig. 129) sind derart zusammengestellt, dass sie wechselseitig in Betrieb genommen werden können und der Luftzufuhrkanal H des letzten Ofens wieder zum ersten führt. Aus Kanal H geht die Luft in den inneren ringförmigen Kanal P, während das Gas aus einem Generator in die äusseren ringförmigen Kanäle Q durch besondere Zweigkanäle gelangt. Die Verbrennung und Vermischung dieser zugeleiteten Luft- und Verbrennungsgase erfolgt in Verbrennungskammern V, welche an oder zum Theil in den Seitenwänden des Ofens angeordnet sind und die Verbrennungsgase oberhalb der Ofensohle austreten lassen, so dass dieselben erst nach Mischung und gleichmässiger Einwirkung auf die zu brennende Waare durch Sohlenkanäle in Kanal G und von da durch Kanal H nach dem nächsten Ofen abziehen können.

Fig. 129.

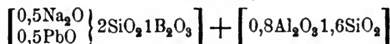


Blaudämpfofen von F. *Schofer* (D. R. P. Nr. 82371); — *Zusammensetzbarer Schutzbehang für Brenngut* von A. *Peipe* (D. R. P. Nr. 82912). — *Muffelofen* für keramische Zwecke von F. A. *Mehlem* (D. R. P. Nr. 78911).

Schmelzkegel für niedere Temperaturen versuchte H. *Hecht* (Thonzg. 1895, 73). Er ging aus von einem Bleifluss, hergestellt durch Schmelzen von 191 g krystallisirtem Borax, 114 g Mennige und 120 g Sand. Mit diesem stellte er unter ansteigendem Zusatz von Zettlitzer Kaolin in äquivalenten Verhältnissen eine Reihe von Mischungen her, die er in folgender Weise aufbaute:

1.	$\left.\begin{matrix}0{,}5\ Na_2O\\0{,}5\ PbO\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}2\ SiO_2\\1\ B_2O_3\\0{,}1\ Al_2O_3\ 0{,}2\ SiO_2\end{matrix}\right\}$	=	335 g Bleifluss 25,9 „ Zettlitzer Kaolin
2.	$\left.\begin{matrix}0{,}5\ Na_2O\\0{,}5\ PbO\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}2\ SiO_2\\1\ B_2O_3\\0{,}2\ Al_2O_3\ 0{,}4\ SiO_2\end{matrix}\right\}$	=	335 g Bleifluss 51,8 „ Zettlitzer Kaolin
3.	$\left.\begin{matrix}0{,}5\ Na_2O\\0{,}5\ PbO\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}2\ SiO_2\\1\ B_2O_3\\0{,}3\ Al_2O_3\ 0{,}6\ SiO_2\end{matrix}\right\}$	=	335 g Bleifluss 77,7 „ Zettlitzer Kaolin
		u. s. w.		u. s. w.

Aus diesen Mischungen geformte Kegel schmelzen nacheinander in Zwischenräumen von etwa 10 Minuten nieder. Bei den kaolinreicheren, schwerer schmelzbaren Proben zeigte es sich jedoch, dass die Zwischenräume zwischen den Schmelzpunkten der einzelnen Kegel weiter auseinander lagen, so dass bei diesen Nummern noch Zwischenglieder eingeschoben werden konnten. Die Mischung:



$$\left[\left.\begin{matrix}0{,}5Na_2O\\0{,}5PbO\end{matrix}\right\}2SiO_2 1B_2O_3\right]+\left[0{,}8Al_2O_3 1{,}6SiO_2\right]$$

schmilzt etwas leichter als der Kegel 010 der *Cramer*'schen Reihe. Nimmt man daher den reinen Bleifluss als leichtschmelzbarstes Silicat dieser Reihe, so lassen sich unter Zufügung von Zettlitzer Kaolin folgende leichterschmelzbare Mischungen an die *Seeger-Cramer*'schen Kegel anschliessen:

Nr. 011	$\left.\begin{matrix}0{,}5\ Na_2O\\0{,}5\ PbO\end{matrix}\right\}$	0,8 Al_2O_3	$\begin{matrix}3{,}6\ SiO_2\\1\ B_2O_3\end{matrix}$	=	335 207,2	g Fluss „ Zettlitzer Kaolin
„ 012	$\left.\begin{matrix}0{,}5\ Na_2O\\0{,}5\ PbO\end{matrix}\right\}$	0,75 Al_2O_3	$\begin{matrix}3{,}5\ SiO_2\\1\ B_2O_3\end{matrix}$	=	335 194,25	g Fluss „ Zettlitzer Kaolin
„ 013	$\left.\begin{matrix}0{,}5\ Na_2O\\0{,}5\ PbO\end{matrix}\right\}$	0,7 Al_2O_3	$\begin{matrix}3{,}4\ SiO_2\\1\ B_2O_3\end{matrix}$	=	335 181,3	g Fluss „ Zettlitzer Kaolin
„ 014	$\left.\begin{matrix}0{,}5\ Na_2O\\0{,}5\ PbO\end{matrix}\right\}$	0,65 Al_2O_3	$\begin{matrix}3{,}3\ SiO_2\\1\ B_2O_3\end{matrix}$	=	335 168,35	g Fluss „ Zettlitzer Kaolin
„ 015	$\left.\begin{matrix}0{,}5\ Na_2O\\0{,}5\ PbO\end{matrix}\right\}$	0,6 Al_2O_3	$\begin{matrix}3{,}2\ SiO_2\\1\ B_2O_3\end{matrix}$	=	335 155,4	g Fluss „ Zettlitzer Kaolin
„ 016	$\left.\begin{matrix}0{,}5\ Na_2O\\0{,}5\ PbO\end{matrix}\right\}$	0,55 Al_2O_3	$\begin{matrix}3{,}1\ SiO_2\\1\ B_2O_3\end{matrix}$	=	335 142,45	g Fluss „ Zettlitzer Kaolin
„ 017	$\left.\begin{matrix}0{,}5\ Na_2O\\0{,}5\ PbO\end{matrix}\right\}$	0,5 Al_2O_3	$\begin{matrix}3\ SiO_2\\1\ B_2O_3\end{matrix}$	=	335 129,5	g Fluss „ Zettlitzer Kaolin

Nr. 018	0,5 Na_2O 0,5 PbO	0,4 Al_2O_3	2,8 SiO_2 1 B_2O_3	=	335 g Fluss 103,6 „ Zettlitzer Kaolin
„ 019	0,5 Na_2O 0,5 PbO	0,3 Al_2O_3	2,6 SiO_2 1 B_2O_3	=	335 g Fluss 77,7 „ Zettlitzer Kaolin
„ 020	0,5 Na_2O 0,5 PbO	0,2 Al_2O_3	2,4 SiO_2 1 B_2O_3	=	335 g Fluss 51,8 „ Zettlitzer Kaolin
„ 021	0,5 Na_2O 0,5 PbO	0,1 Al_2O_3	2,2 SiO_2 1 B_2O_3	=	335 g Fluss 25,9 „ Zettlitzer Kaolin
„ 022	0,5 Na_2O 0,5 PbO	—	2 SiO_2 1 B_2O_3	=	Reiner Fluss.

Die aus diesen Mischungen mittels Zettlitzer Kaolin und dem angeführten feingemahlenen Fluss hergestellten Kegel wurden auf ihre Brauchbarkeit zuerst in Muffeln, dann im Porzellan-Ofen geprüft. Bei den Versuchsbränden wurden ausser den Cramer'schen Kegeln 010 und 09 noch zwei bei Muffelbränden hier benutzte Kegel, welche erfahrungsgemäss bei Glanzgold- bez. bei Muffelfeuer niederschmelzen, als Vergleichsobjecte mit eingesetzt.

Bezeichnung des Kegels		Muffel Nr. 1	Ungefähre Schätzung der Schmelzpunkte
Nr. 022	geschmolzen um:	4 Uhr 40 Min.	710°
„ 021	„	4 „ 50 „	730°
„ 020	„	5 „ 5 „	750°
Glanzgoldkegel	„	5 „ 15 „	—
Nr. 019	„	5 „ 30 „	770°
„ 018	„	5 „ 50 „	790°
„ 017	„	6 „ 20 „	810°
„ 016	„	6 „ 28 „	830°
„ 015	„	6 „ 35 „	850°
Muffelkegel	„	6 „ 35 „	—
Nr. 014	„	6 „ 40 „	870°
„ 013	„	6 „ 50 „	890°
„ 012	„	7 „ 20 „	910°
„ 011	„	7 „ 42 „	930°
„ 010	„	7 „ 50 „	950°
„ 09	„	8 „ 15 „	970°

Der leichtflüssigste, mit Nr. 022 bezeichnete Kegel schmilzt bei dunkler Rothglut, der Kegel 011 etwas leichter als 010; die zwischen den Schmelzpunkten der einzelnen Kegel liegenden Zeiten schwanken je nach der Schnelligkeit, mit welcher der Brand entsprechend der Grösse des Brennraumes betrieben wurde, auch je nach dem Vorhandensein sonstiger Zufälligkeiten, die das Vorrücken der Temperatur beeinflussen können. Aber unter den bei den Bränden obwaltenden Umständen, sowohl im Muffelbetriebe wie im freien Feuer, zeigen die für die Schmelzpunkte der Kegel angeführten Zahlen eine fortschreitende Zunahme der Schwerschmelzbarkeit derselben. Der Kegel 022 schmilzt bei dunkler, etwas unter Glanzgoldfeuer liegender Rothglut, und wenn man für Glanzgoldfeuer etwa 750°, für Muffelfeuer etwa 850° annimmt, so ergeben

sich für die Abstände der Schmelzpunkte der Kegel rechnerisch je 20°. Nach dieser Schätzung sind die Schmelzpunkte nach Celsiusgraden eingetragen.

Zur Porzellanfabrikation macht F. Knapp (Thonzg. 1895, 270) Bemerkungen. Unter „Plattonin" versteht man die flachen Geschirre verschiedener Art und Grösse, wie Teller, Platten, runde wie ovale und viereckige. Bei dieser Gattung von Waaren zeigte sich fast bei jedem Brande eine besondere Art von Flecken, vom Umfang etwa einer Bohne. Ohne eine besondere Farbe zu besitzen, erscheinen sie trübe, glanzlos und matt gegen den Spiegel der sie umgebenden Glasur. Sie haben in hohem Grade die Eigenschaft, beim Darüberfahren mit dem Finger zu schmutzen; sie treten nur bei Geschirren von grösserem Durchmesser, vom Teller aufwärts, hervor und finden sich ausnahmslos immer genau im Mittelpunkt des Geschirres, wobei sie auffallender Weise jederzeit die verkleinerte Gestalt des Geschirres, kreisrund bei Tellern, oval bei ovalen Platten annehmen u. s. w. Diese Flecke werden dadurch veranlasst, dass die Hitze auf diese Stellen am schwierigsten einwirken kann. — Schwarze Flecke in der Glasur wurden durch Eisentheilchen veranlasst, welche von den gusseisernen Pochschuhen herrührten.

Feuriger Fluss und die Silicate bespricht derselbe (Sprechs. 1895, 494). Im feurigen Fluss kommen nicht nur chemische, sondern auch physikalische Kräfte zur Einwirkung, seine Producte verdanken ihren Bestand ebenso der blossen Lösung, wie der chemischen Affinität. Im feurigen Fluss begriffene Silicate sind in hohem Grade kräftige Lösungsmittel, ihre lösende Kraft erstreckt sich auf die Körper der verschiedensten Art, auf Salze, Alkalien, Erden und Metalloxyde, selbst Metalle als solche. Sie vermag sogar aller Wahrscheinlichkeit nach bei den Metallen die Molecüle in die Atome zu zerlegen, denn nur in dieser Voraussetzung lässt sich beim Gold- und Kupferglas der Farbenwechsel verstehen. Das farblose Glas enthielte darnach das Metall als Atome, das rothe als Molecüle gelöst. Die Entwickelung der rothen Farbe beim Anlassen wäre die Rückbildung der Molecüle aus den Atomen im erweichenden Glase. Man begreift endlich, dass von jeher, Jahrhunderte vor aller Chemie und chemischer Berechnung, die Glassätze jederzeit in Glas aufgingen, denn was die Kieselerde nicht chemisch zu binden vermag, geht in Lösung, soweit es nicht verflüchtigt oder als Galle austritt. Werden die Producte des feurigen Flusses rasch erkaltet, so erstarren sie in der Verfassung, die ihnen im glühenden Flusse zukam. Was nur gelöst war, verbleibt alsdann gleichsam im Banne der Lösung und zeigt darum seine gewöhnlichen Eigenschaften nicht mehr in ihrem vollen Umfange, es wird schwerer angreifbar, schwerlöslich oder unlöslich in Wasser, Säuren u. dgl., um so mehr, je stärker die Einwirkung des vorausgegangenen Hitzegrades. Bei verlangsamter Abkühlung sinkt die Löslichkeit der betreffenden Stoffe mit der Temperatur, Ausscheidungen treten ein, je nach den Umständen als Nebel, als mikroskopische Tropfen oder als messbare Krystalle, ganz wie bei wässerigen Lösungen. Man

hat zur Zeit keine Methoden zur sicheren Scheidung des blos Gelösten von dem chemisch Gebundenen. Eben in Ermangelung derselben ist die Aufstellung von chemischen Formeln als Ausdruck der Constitution jener Schmelzproducte immer misslich, sie macht nicht selten der Capacität der Kieselerde starke Zumuthungen und erscheint der Erklärung der Erscheinungen durch Lösung gegenüber oft sehr gezwungen. So beispielsweise das Auskrystallisiren von Kieselerde als Spaltung von Silicaten ($RO, 3SiO_2 = RO, 2SiO_2 + SiO_2$). Auf nicht zu viel zuverlässigerem Boden beruht endlich die stöchiometrische Vorausberechnung von Sätzen zu Glas.

Porosität des Porzellans. Nach A. Zebisch (Sprechs. 1895, 437) muss beim Brennen von Porzellan Rücksicht darauf genommen werden, dass beim Schmelzen der Glasur alle reducirenden Stoffe bez. Gase aus dem Porzellan entfernt sind.

Graue Ziegelfabrikate. C. Eckert (Thonzg. 1895, 64) brannte Mischungen von Thon mit Russ; die Stücke waren nach dem Brennen roth, nicht grau (weil in oxydirender Flamme gebrannt).

Schmauchanflüge. W. Olschewsky (Thonzg. 1895, 59) bezweifelt, E. Cramer und J. Matern (das. S. 60) betonen dagegen, dass die Schwefligsäure wesentlich die Schmauchanflüge veranlasst.

Bleifreie Glasuren. C. Tostmann (Sprechs. 1895, 220) ersetzt in einer Glasur von bekannten Eigenschaften das Bleioxyd durch äquivalente Mengen von kohlensaurem Strontium, und erhielt so eine bleifreie Glasur, die etwas, aber nicht viel strengflüssiger war, wie die Ausgangsglasur, während eine entsprechend zusammengesetzte Barytglasur gar nicht ausgeschmolzen war. Darnach sind die Strontianglasuren den Barytglasuren durch grössere Leichtflüssigkeit überlegen. Besonders hervorzuheben ist, dass auch die Farben sich unter dieser Glasur vorzüglich entwickeln, und dass eine Zersetzung der Farbkörper, wie dies bei Bleiglasuren oft in sehr störender Weise vorkommt, nicht beobachtet wurde. Ebenso wurde nie ein Abblättern von Farben bemerkt, wie dies sonst besonders bei hellblauen Farben sehr oft vorkommt. Der natürlich vorkommende Strontianit ist zu unrein, um zur Glasur Verwendung finden zu können, jedoch war in den für die Zuckerindustrie arbeitenden Strontianfabriken aus dem Coelestin künstlicher Strontianit dargestellt, der sich bei genügender Reinheit billiger stellt, wie Witherit. Berücksichtigt man dabei noch, dass 75 Th. Strontianit 100 Th. Witherit entsprechen, so dürfte die grössere Billigkeit der Strontianitglasuren gegenüber den Barytglasuren ausser Frage stehen.

Majolikafarben. Ein schönes Emailgrau erhält man (Sprechs. 1895, 418) mit folgendem Mühlenversatz:

Steingutglasurfritte . . .	710 Th.
Mennige	36 „
Feldspath	54 „
Chemisch reines Zinnoxyd .	200 „
Platinchlorid	4 „

Nachdem das Emailgemenge auf der Mühle fein gemahlen ist, wird das Platinchlorid, in Wasser gelöst, dem Glasurbrei beigefügt und innig vermengt. Hierauf löst man 5 Th. Chlorammonium in wenig Wasser und giesst auch diese Lösung in den Glasurbrei, wodurch das Platinchlorid als in Wasser unlösliches, in der Glasur höchst fein vertheiltes Chlorplatinchlorammonium, Platinsalmiak, ein gelbes Pulver, ausgeschieden bez. niedergeschlagen wird. Durch weiteres Mahlen werden Niederschlag und Glasur noch inniger vermengt. Schon in beginnender Rothglühhitze zerfällt dieses Präparat in zurückbleibendes, metallisches Platin, in Chlorgas und Chlorammonium, Salmiak, welche letztere vollkommen als Chlor, Chlorwasserstoff (Salzsäure) und Ammoniak entweichen. Die verhältnissmässig geringe Menge Platinchlorid von 4 Proc., welche zur Erzielung eines kräftigen Farbtones genügt, erhöht den Preis des Emails nicht derart, dass eine Anwendung in der Fabrikpraxis ausgeschlossen erscheint. Das blaugraue Email für Fonds wurde zusammengesetzt aus:

Mühlenversatz:

Steingutglasurfritte	710	Th.
Mennige	36	„
Feldspath	54	„
Chemisch reines Zinnoxyd	200	„
Kohlensaures Kupferoxyd	1,2	„
Mattblau (Thonerdezinkkobaltpräparat).	1,2	„

Das Mattblau wurde hergestellt durch Feinmahlen und Calciniren von:

Thonerdehydrat	80	Th.
Zinkoxyd	12	„
Kobaltoxyd FKO	8	„

Durch Vermehrung des Kupfercarbonates in der Emailcomposition lässt sich der Farbthon ins Grüne ziehen. So ergibt ein Oxydverhältniss von

Kohlensaurem Kupferoxyd .	3,5	Th.
Mattblau	1,5	„

ein schönes Türkisgrün. Letztere Farbe verträgt, ohne unschön zu werden, auch einen weichen Versatz, d. h. einen grösseren Zusatz von ungefritteten Glasurbestandtheilen, namentlich Blei. Die bei diesen Arbeiten verwendete Steingutglasurfritte war Bleiborsäureglas:

$$Na_2O, 3PbO, 5CaO + 1{,}5Al_2O_3 + 18SiO_2 + 2B_2O_3,$$

erschmolzen aus:

Mennige	240	Th.
Krystall. Borax	134	„
Kreide	175	„
Kaolin	136	„
Quarz	315	„

Roth von Thiviers. Nach A. Willert (Sprechs. 1895, 1016) ist „Rouge de Thiviers" eisenhaltiger Quarz und zwar Kieselsäure in der krystallinischen Modification, denn auch beim längeren Kochen des feinsten Mineralpulvers in Kalilauge gingen nur die geringsten Spuren von Kieselsäure in Lösung. Es dient zur Herstellung fleischrother Glasuren.

Herstellung türkisblauer Scharffeuerglasuren untersuchte H. Hecht (Thonzg. 1895, 453). Er gelangt zu folgenden Ergebnissen: 1. Reine Kali-, Natron- und Kali-Natron-Silicate, welche allein die Kieselsäure als Säure enthalten ($RO : 3SiO_2$) lösen das Kupferoxyd mit tiefblauer Farbe. Wird ein Theil der Kieselsäure durch Borsäure ersetzt, so nimmt die Schmelze einen Stich ins Grünliche an, und zwar bei dem Natronglase mehr als beim Kaliglase; zwischen beiden steht das Kali-Natronglas. Die gleichzeitige Anwesenheit von Thonerde lässt den Uebergang zu Grün noch stärker hervortreten, am meisten wieder beim Natronglase. 2. Wird in den Alkaligläsern ein Theil der Alkalien durch Kalk, Baryt oder Magnesia ersetzt, so treten mit der Steigerung des Zusatzes in's Grüne gehende Nuancen auf; durch Einführung von Borsäure bezw. von Borsäure und Thonerde treten die grünen Nuancen noch stärker hervor. 3. Die nur mit Kieselsäure geschmolzenen Kali-Bleigläser ($RO : 3SiO_2$) sind blau gefärbt, wenn sie gleiche moleculare Mengen Kali und Blei enthalten; die Farbe wird um so grünlicher, je mehr letzteres das erste überwiegt; wird ein Theil der Kieselsäure durch Borsäure ersetzt oder tritt gleichzeitig noch Thonerde hinzu, so nehmen die Gläser eine intensiv grüne Farbe an, auch wenn Kali und Bleioxyd in gleichem molecularen Verhältniss stehen. 4. Die Kali-Zinkoxyd- und Kali-Wismuthoxyd-Gläser sind grün gefärbt, sobald gleiche moleculare Mengen Alkali- und Zinkoxyd oder Wismuthoxyd vorhanden sind.

Kupfergrüne Steingutglasur. P. Hermann (Sprechs. 1895, 1284) empfiehlt:

Quarz oder Sand	400 Th.
Kohlensaurer Kalk	300 „
Weissbrennende plastische Erde . .	400 „
Kaolin	50 „

Diese Massemischung wird fein gemahlen und liefert eine sehr gut verarbeitbare Masse, die in dem Feuer, wie man es dem Kalksteingut mit hohem Kalkzusatz gibt, einen sehr festen Scherben bildet. Dieser wird mit der folgenden Glasur glasirt.

Fritte:

Sand	500 Th.
Kupferoxyd	300 „
Borsäure	50 „
Zinkoxyd	150 „

Glasur:

Fritte	50 Th.
Bleiweiss	50 „
Steingutglasurfritte . . .	80 „
Feldspath	20 „

Man mahlt das Ganze zusammen.

Glasiren der Dachziegel bespricht P. Buchholz (Thonzg. 1895, 45), — S. Köhler (das. S. 745) die Verwendung von Gummi beim Glasiren.

Steinzeug für chemische Zwecke (Sprechs. 1895, 367): Steinzeug für grosse chemische Gefässe:

Thon, fett	6
Thon, mager	11
Sand, weiss, fein	3
Pechstein, gemahlen	1,5
Feldspath, „	0,5

Steinzeug, feines, für chemische Geräthe:

Thon, fett	6
Quarz, calcinirt, fein gemahlen	2,5
Pechstein, desgl.	1,75
Feldspath, desgl.	0,50

Steinzeug für Hähne:

Thon, fett	6
Quarz, wie oben	4
Pechstein, desgl.	2
Feldspath, desgl.	1

Sätze für braune Glasuren zu jenem Steinzeug für chemisch-technische Geräthe:

Pechstein	40	48	40
Lehm	20	14	20
Braunstein	2,5	1	1,5
Basalt	—	10	1

Ausdehnung von Glasur und Scherben untersuchte H. le Chatelier (Thonzg. 1895, 501). Er findet, dass alle Kieselsäure-Gebilde einschliesslich der amorphen Kieselsäure bei gewissen Temperaturen plötzliche Grössenveränderungen erleiden, welche sich mehr oder weniger in den keramischen Massen wieder finden müssen, die freie Kieselsäure enthalten. Diese Ausdehnungs-Anomalien verursachen die Schwierigkeiten, welche sich dem Anpassen von Massen und Glasuren entgegenstellen. Letztere, aus Glas bestehend, haben eine regelmässige und mit der Temperatur stetig wachsende Ausdehnung, welche sich der unregelmässigen Ausdehnung der Massen nicht anpassen lässt.

Ausblühung an Bauziegeln. Gelegentlich eines Besuches der Insel San Giorgio Maggiore bei Venedig wurde die Beobachtung gemacht, dass im Innern des gegen Ende des sechzehnten Jahrhunderts erbauten Glockenthurmes der dortigen Kirche grosse Flächen des Mauerwerks mit einer weissen Auswitterung bedeckt waren, welche die Steine in ziemlich dicker Schicht überzog und sich in Folge ihrer lockeren Beschaffenheit mit Leichtigkeit abheben liess. Nach Untersuchung von O. N. Witt und O. Ernst (Chem. Ind. 1893, 53) besteht die Ausblühung aus anderthalbfach-kohlensaurem Natron (Trona), welches aus dem Salz des Meerwassers durch den Mörtel gebildet war.

Porosität und Frostbeständigkeit gebrannter Waaren. H. Hecht (Thonzg. 1895, 241) bestätigt, dass die Frostbeständigkeit mit der Höhe der Brenntemperatur zunimmt.

Lithophanie. Nach M. Kruse (D. R. P. Nr. 81 975) ist die dem Beschauer zugekehrte Seite des Bildwerkes vorzugsweise als negatives oder concaves Relief und die Rückseite im Wesentlichen als positives Relief ausgearbeitet, so dass die Materialstärken an allen Stellen für durchscheinendes Licht der angestrebten Licht- und Schattenwirkung entsprechen.

Die Herstellung von Porzellanblumen wird beschrieben (Sprechs. 1895, 136).

Cement.

Herstellung von Cement. Nach E. Benard (D. R. P. Nr. 81 232) wird die Cementrohmischung in die Form von Hohlsteinen gebracht, welche mit Stegen oder gewölbter Umfläche versehen sind, so dass aus solchen Steinen gebildete Stapel vermittels der durch die gebildeten Zwischenkanäle streichenden Gase gleichmässig und schnell getrocknet und gebrannt werden können.

Zur Herstellung von Cement aus dem Kalkschlamm der Aetznatronfabrikation wird nach B. K. Rigby (D. R. P. Nr. 82 499) der Natriumhydrat enthaltende Kalkschlamm mit Thon oder Thonerdeverbindungen innig vermischt und dieses Gemisch so weit erhitzt, bis dasselbe eine ganz dunkle Färbung erhält und sehr dicht wird.

Cementherstellung. Nach A. Stein (D. R. P. Nr. 82 210) wird dem zum Brennen fertig vorbereiteten Rohmaterial granulirte, ungemahlene Hochofenschlacke (sogenannter Schlackensand) zugesetzt und dieses Gemisch dem Brennprocess unterworfen. Der beigemengte Schlackensand bewirkt, dass die gesinterte Cementmasse beim Abkühlen mürbe wird und in kleine Stücke zerfällt, wodurch die kostspielige Vorzerkleinerung vermieden und die Masse direct den Feinmahlapparaten zugeführt werden kann.

Herstellung von Cement aus silurischem Thon- und Kalkstein unter Zusatz von 0,5 Proc. Flussspath bespricht O. v. Blaese (Thonzg. 1895, 2).

Ofen zum Brennen von Cement der Société des ciments français et des portland (D. R. P. Nr. 80 655). Zur Erzielung einer gleichmässigen Brennzone und einer möglichst vollständigen Verbrennung der Gase bei Schachtöfen ist ein doppelter Gasabzug angeordnet, durch den in dem ganzen Ofentheil ein gleichmässiger und constanter Druck erhalten wird. Der untere continuirliche Gasabzug ist gegen die Oeffnung des Füllschachtes durch das eingebrachte Brenngut isolirt und bleibt mit den Zugkanälen in steter Verbindung. Wenn die Zugklappen im Kamin gut regulirt werden, saugt der Abzug auch während jeder Füllung die im Ofen entstehenden Gase an und erhält so den Druck in der Brennzone constant. Er wird gebildet durch eine, den Füllschacht *A* (Fig. 130 S. 756) von dem eigentlichen Ofen trennende Rinne *a*, welche mit den zum Kamin führenden Zugkanälen *B* theils durch den

Verticalkanal *C*, theils durch die Röhren *c* und einen den Füllschacht umgebenden Kanal *C'* und die Oeffnungen *c'* in Verbindung steht.

Der obere Gasabzug ist so eingerichtet, dass er beim Oeffnen des Füllschachtes selbstthätig geschlossen wird; er wird durch einen um den Füllschacht laufenden Kanal *D* gebildet, der nach innen offen und in Abtheilungen getheilt ist, deren jede durch eine Röhre *d* mit einem

Fig. 130.

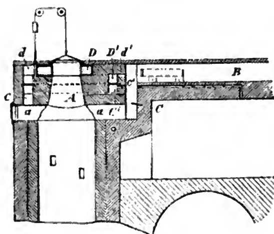
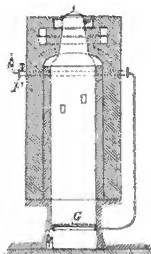


Fig. 131.



den Füllschacht umgebenden Kanal *D'*, der direct über dem Kanal *C'* liegt und durch die Oeffnungen *d'* in den Verticalkanal *C* mündet, in Verbindung steht.

Nach Angabe derselben Société (D. R. P. Nr. 83 978) wird unter dem Rost *G* (Fig. 131) aus den Röhren *F* Dampf ohne Druck in den Ofen eingeführt. Dadurch werden die Cementmassen in ihrer Ausdehnung ungleich gemacht, was eine Zertheilung derselben zur Folge hat, so dass die Anwendung von Eisenstangen zu diesem Zweck nicht erforderlich ist.

Schachtofen mit Zuführung von Gebläsewind von J. H. Janssen (D.R.P. Nr. 81 776).

Die Zerstörung der feuerfesten Steine im Cementschachtofen bespricht C. Löser (Thonzg. 1895, 136 u. 213). Das Festbacken der Cementklinker untereinander wird wesentlich durch die Asche des verwendeten Koks veranlasst. Eine derartige vom Rost niedertropfende Schlacke hatte folgende Zusammensetzung:

SiO_2	42,15 Proc.
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	13,00 „
CaO	42,35 „
MgO	1,58 „
S	0,68 „

Die in einem Cementofen verwendeten feuerfesten Steine waren von schöner weisser Farbe, aber geringer mechanischer Festigkeit und hatten einen grossen Gehalt an Quarzkörnern. Die Analyse desselben ergab:

SiO_2	87,77 Proc.
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$ . . .	11,48 „
CaO	0,65 „
Rest für Alkalien . . .	0,10 „

Die Steine zeigten bereits nach wenigen Bränden so starke Spuren von mechanischen und chemischen Einflüssen, dass ein fortwährendes Ausbessern nöthig war. Das zweite Versuchsmaterial, von etwas besserer mechanischer Festigkeit als das erstere, ergab bei der Untersuchung folgende Zusammensetzung:

SiO_2	74,43 Proc.
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$ . . .	24,33 „
CaO	0,54 „
Rest für Alkalien . . .	0,70 „

Wenn sich auch dieses Material im Anfang einigermaassen besser zu halten schien, als das obige, so war doch das Endresultat dasselbe, und es zeigte sich auch dieses Material für Cementzwecke als ungeeignet. Das dritte Versuchsmaterial, von gelblicher Farbe und guter mechanischer Festigkeit, war folgendermaassen zusammengesetzt:

SiO_2	61,92 Proc.
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	34,70 „
CaO	1,74 „
Rest für Alkalien . . .	1,64 „

Dasselbe war am Schluss des Versuches von mechanischen Einflüssen ganz frei geblieben, war aber durch Schlacke, in gleicher Weise wie die anderen Proben, stark zerfressen.

Einfluss der Asche auf den Portlandcement. A. Heiser (Thonzg. 1895, 76 und 368) untersuchte Cement, welcher mit aschereichen Brennstoffen gebrannt war. Auf 8000 k Cement kamen 660 k Asche; dieselbe enthielt:

SiO_2	371 k
R_2O_3	228 „
CaO	31 „
MgO	12 „

Somit kam auf 100 k Cement 4,64 k Kieselsäure, 2,84 k Sesquioxyd und 0,4 k Kalk. Es folgen Analysen, nämlich die des Probebrandes, jene der im Betriebe erhaltenen Mahlung (I die Asche unberücksichtigt, II dieselbe subtrahirt), die der Klinkeranalyse und jene durch Subtrahirung der Asche auf 100 gebrachte Analyse, welche die theoretische Zusammensetzung des Cementes ohne Asche darstellt. Der unten angeführte Probebrand wurde in der gleichen Höhe, wie das im Betriebe fabricirte Rohmehl (78,1 Proc. $CaCO_3$ Frühlingapparat) gehalten, doch bildet der Probebrand nicht vollständig die gleiche Gesteinsmischung, indem das im Grossen hergestellte Rohmehl aus Mangel an Bänken gleicher Zusammensetzung leider Zusätze, allerdings ganz benachbarter Bänke, erhalten musste. Die Klinkeranalyse ist das Ergebniss der Untersuchung einer Durchschnittsprobe aus dem Betriebe ausgesuchter Klinkerstücke. Dieselben wurden nach dem völligen Erkalten des Ofengutes

gesammelt und nur jene Stücke genommen, welche dem Anschein nach durchaus nicht zum Zerfallen neigten.

	Probebrand	Mahlung I	Mahlung II	Klinker	Cement ohne Asche
SiO_2 + in HCl Unlösl.	22,30	26,65	22,01	25,00	23,94
R_2O_3	11,30	11,55	8,71	10,00	9,71
CaO	63,20	58,25	57,87	62,60	63,02
MgO	1,50	1,50	1,34	1,23	1,41
Glühverlust	0,35	—	—	—	—
Nicht Bestimmtes . .	1,45	2,05	1,82	1,17	1,92
Asche	—	—	8,25	—	—

Daraus ist ersichtlich, wie sehr sich die im Cement in der grössten Menge vorhandenen Bestandtheile, Kieselsäure und Kalk bei aschenreichen Brennmaterialien verändern.

Verhandlungen der Generalversammlung des Vereins deutscher Portlandcement-Fabrikanten. Technologisch bemerkenswerth ist ferner der Bericht der Commission für einheitliche Herstellung der Cementprüfungsapparate; die Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen.

Schoch beschreibt einen eisernen Brennofen. Derselbe ist aufgebaut aus einer Anzahl gusseiserner Ringe, die an der Aussenseite Rippen haben. Diese Rippen haben einen dreifachen Zweck: einmal wirken sie als Verstärkung des ganzen Ofenschachtes, sodann hindern sie das besonders in der Brennzone in Folge der dortigen starken Erhitzung leicht eintretende Verziehen der Ringe und schliesslich beseitigen sie vollständig das so lästige Anbrennen des Cementes bez. das Anbacken an die Ofenwandung. Der Ofenschacht ruht auf einem System von vier gemauerten Pfeilern, die als Untergrund eine hinreichende Betonschicht haben. Je zwei dieser Mauerpfeiler sind wiederum bis etwa zu halber Höhe durch Mauerwerk zu einem Ganzen verbunden. Durch Schienen, die in das Mauerwerk eingelassen sind, durch Winkeleisen an sämmtlichen Kanten und durchgehende Verankerung sind diese Pfeiler durchaus stabil zu einander. Auf den in sie eingelassenen Schienen baut sich der Ofenschacht auf: Ring für Ring. Zur Befestigung der Ringe unter einander dient ein schmales Bandeisen, welches sich genau in die Kerben einlegt, die in die Rippen eingelassen sind. In Folge ihres Eisengewichtes legen sich die Ringe vollkommen fest und dicht aufeinander, so dass Spalten und damit schädliche Nebenluft fast gänzlich ausgeschlossen sind. Uebrigens werden solche durch das zu brennende bez. gebrannte Material von selbst verschmiert. Die Höhe der Ringe beträgt 50 cm, ihre Dicke 3 cm; die Rippen, welche in der Mitte 12 mm stark sind, haben eine Länge von 10 cm und stehen an den Aussenkanten 7 cm von einander ab. Man hat es nun selbstverständlich in der Hand, beliebig viel Ringe auf einander zu legen und kann auch den Durchmesser ganz nach Gefallen bez. nach Bedarf nehmen. Indessen haben sich in der Praxis doch gewisse Maximal- und Minimal-Maasse als vortheilhaft herausgestellt, derart, dass man mit dem Durchmesser nicht über 2,5 m hinausgehen und nicht

unter 1,8 m heruntergehen wird. Entsprechend ist die Höhe des Ofenschachtes zu nehmen, zum Durchmesser gerechnet etwa wie 3,5 : 1; damit kommt man auf eine Höhe von etwa 7 bis 9 m. Auf den letzten obersten Ring ist eine Tute aufgesetzt, einfach aus 4 mm starkem Eisenblech zusammengenietet, mit einer ovalen, durch einen Deckel verschliessbaren Oeffnung an der Seite versehen, durch welche man das zu brennende Material: Cement-Rohziegel, Kalkstein u. dgl. sowie die Brennmaterialien selbst eingibt. Auf die Tute wieder ist dann der Schornstein aufgesetzt, ebenfalls aus und zwar 3 mm starkem Eisenblech zusammengenietet. Die Höhe desselben wählt man am besten gleich der des Ofenschachtes, also 7 bis 9 m. Was die Weite bez. den Durchmesser betrifft, so empfiehlt es sich, denselben etwas reichlich zu bemessen: man spart an Brennmaterial und erzielt besseren und ausgiebigeren Garbrand. Die Grenzen für einen 1,8 bez. 2,5 m-Ofen dürften für den entsprechenden Schornstein-Durchmesser bei 80 cm bis 1 m liegen. Berechnet auf fertige Klinker werden 16 bis 18 Proc. Koks gebraucht. Der Ofen soll sich sehr gut halten in Folge der lebhaften Wärmeabgabe. Wichtig ist ein Doppelrost. Auf den Verdindungsmauern zwischen je zwei Pfeilern legt man in der Mitte gewöhnliche Backsteine zu 2 × 2 im Verband lose aufeinander, bis die Höhe der oberen, festen, seitlichen Rostschienen fast erreicht ist. Beide Backsteinsäulchen verbindet man durch eine starke Rostschiene und legt nun weiter kurze Roststäbe aus Rundeisen von jener Rostschiene in der Mitte nach den eben erwähnten oberen seitlichen Rostschienen. Die mittlere, lose aufliegende Rostschiene unterstützt man noch durch ein kurzes Schienenstück, das auf die untere feste Rostschiene aufgesetzt ist. Der obere Rost ist damit fertig und kann der Ofen nun gesetzt werden: erst etwas Steine, um die Lücken zwischen den Roststäben aus Rundeisen etwas zu decken, dann Spähne, Holz und eine reichliche Schicht von Koks. Darauf kommt nun die erste Reihe Rohziegel und dann weiter wie üblich Koks und Ziegel immer abwechselnd, bis der Ofen voll ist. Man geht dabei nach und nach mit dem Brennstoff immer mehr im Procentsatz herunter, bis man oben gerade die Menge zugiebt, welche nun überhaupt die normale sein soll (also 16 bis 18 Proc. auf Klinker bez. 10 bis 12 Proc. auf Rohmasse berechnet).

Bindezeit von Portlandcement prüfte Schiffner. Hier mögen nur die Versuche mit einem 1 Jahr alten Cement angegeben werden, welche an drei verschiedenen Tagen ausgeführt wurden: siehe Tabelle S. 760.

Die Commission zur Revision der Normen macht folgende Vorschläge:

Zu der Begriffserklärung, welche lautet:

„Portlandcement ist ein Product, entstanden durch Brennen einer innigen Mischung von kalk- und thonhaltigen Materialien als wesentlichsten Bestandtheilen bis zur Sinterung und darauf folgender Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit“,

schlägt die Commission vor, hinzuzufügen:

	Temperatur von Luft, Cement und Wasser	Wasserzusatz Proc.					
		27	30	33	36	40	50
		Bindezeit in Minuten					
1	0°	—	über 500	über 500	über 500	über 500	—
2		1	990	1200	—	—	—
1	7°	zu steif	400	über 500	über 500	über 500	—
2		1	20	620	—	—	—
3		1	12	240	über 600	—	—
1	15°	zu steif	40	49	70	310	etwa 500
2		0	0	3	4	5	11
3		—	0	2	2	4	19
1	22°	—	18	21	23	27	400
2		—	—	0	—	5	12
3		—	—	0	—	5	10

„Cement, welcher mehr als 5 Proc. Magnesia enthält, ist als Portlandcement nicht anzusehen“.

Das ist in Verfolg der Beschlüsse des vorigen Jahres geschehen, und die Commission hat es für vortheilhaft gehalten, diese Frage der Magnesia hier gleich bei der Begriffserklärung zu erwähnen, gleichzeitig aber dadurch doch allen späteren Einwendungen entgegenzutreten. Es soll also hierdurch die Möglichkeit geboten werden, dass bei etwaiger Bemängelung von Cementen, die über 5 Proc. Magnesia enthalten, durch die Begriffserklärung der Nachweis geführt werden kann, dass es sich um keine Portlandcemente handelt.

Bei „I. Verpackung und Gewicht“ schlägt die Commission vor, im Anschluss an die Beschlüsse der vorjährigen ausserordentlichen Generalversammlung, folgende Fassung zu wählen:

„Portlandcement soll innerhalb des Deutschen Reichs nur in Normalfässern von 180 k brutto gleich etwa 170 k netto, in halben Normalfässern von 90 k brutto und in viertel Normalfässern von 45 k brutto verpackt werden.

Ausserhalb der Normalpackung ist jedoch die von früher her in einzelnen Gegenden Deutschlands übliche grössere Packung in Fässern von 200 k brutto zulässig.

Jedes Fass hat die Bezeichnung der Fabrik zu tragen und ist mit genauer Angabe des Bruttogewichts zu versehen. Die Gewichtsangabe muss in dem die Bezeichnung der Fabrik enthaltenden Etiquette mit eingedruckt sein.

Wird der Cement in Säcken verlangt, so muss jeder Sack das Bruttogewicht und die Bezeichnung der Fabrik in deutlicher Aufschrift tragen.“

Der Absatz:

„Streuverluste, sowie etwaige Schwankungen im Einzelgewicht können bis zu 2 Proc. nicht beanstandet werden“,

würde bleiben, wie er früher war; alles übrige würde wegfallen, dagegen der neue Text nach dem Vorschlage der Commission, wie eben angegeben, lauten.

Bei „II. Bindezeit“ bleibt Absatz 1 und 2 nebst Erläuterung bestehen, desgleichen „III. Volumbeständigkeit“ mit Erläuterungen; „Feinheit der Mahlung“ unter IV. bleibt ebenfalls mit Erläuterungen. Bei der „Festigkeitsprobe“ unter V. schlägt die Commission vor, zu streichen die Proben mit reinem Cement. Also es würde in Wegfall kommen: „daneben empfiehlt es sich, auch die Festigkeit des reinen Cementes festzustellen“, und auch von der Begründung der Absatz: „Die Prüfung des Cements“ bis „die Probe mit Sand“, welcher sich ebenfalls auf die Prüfung des reinen Cementes bezieht.

Die Commission hat es in Folge der Trugschlüsse, die vielfach im Publikum von den Festigkeitszahlen des reinen Cementes auf die der Cementsandkörper gezogen sind, für angezeigt gehalten, diese Proben mit reinem Cement, denen ja von den Cementfabrikanten bisher nur ein sehr bedingter Werth beigelegt wird, zu streichen. Was die „Zug- und Druckfestigkeit" unter VI. anlangt, so würden bei den Erläuterungen Absatz 4 die Worte: „Auch kann diese Vorprobe" bis „festgestellt hat" — welche sich lediglich auf die Untersuchung und Feststellung der Festigkeit des reinen Cementes beziehen —, in Consequenz der Annahme des vorhergehenden Antrages ebenfalls in Wegfall kommen. Es würde ja dann zu erwägen sein, ob nicht etwa auch die Korngrösse des Normalsandes eine Aenderung erfahren soll, um die Korngrösse möglichst der des auf der Baustelle verwendeten Materials, d. h. des Mauersandes, entsprechend zu gestalten, damit, soweit es irgend angängig ist, die erhaltenen Festigkeitszahlen mehr übereinstimmende Resultate mit den Versuchen ergeben, welche mit dem von der Baustelle entnommenen Mörtel angestellt werden. Es würde ja unter Umständen allerdings eine Aenderung der nach den Normen festgesetzten Minimal-Festigkeitszahlen damit Hand in Hand gehen müssen, da ja natürlich, wenn die Korngrösse des Sandes eine gemischte wird, auch die Festigkeitszahlen der Cementsandproben entsprechend grösser sein werden. Das würde also zu erwägen sein. Es ist von der Commission nur dieser Gedanke angeregt, um eventuell darauf bei der nächsten Generalversammlung zurückzukommen. Schliesslich würde ja vielleicht, wenn man nun einmal an die Revision der Normen geht, zu erwägen sein, ob nicht eine Regelung bezüglich der Gewichtseinheit bei den Probekörpern herbeigeführt werden soll, die jetzt ja nicht besteht, d. h. bezüglich des Verhältnisses zwischen Druck- und Zugprobekörpern. Es dürfte zweckmässig erscheinen, für die Gewichtseinheit beider Probekörper auch dieselbe Menge mechanischer Arbeit in Anwendung zu bringen.

R. Dyckerhoff bemerkt dazu: Der Hauptvortheil des feineren Normalsandes liegt darin, dass er billiger zu beschaffen ist. Der Thatsache, dass Sand aus der Praxis bessere Festigkeit liefert, als Normalsand, kann man entgegenhalten, dass es auch Sande gibt, die viel schlechter sind. Der Normalsand soll doch nur ein Typus sein zur Prüfung des Cementes, und kommt es auf die Höhe der erhaltenen Zahlen nicht an. Es ist ferner angeregt worden, die Prüfung des reinen Cementes zu unterlassen. Es wäre zu bedauern, wenn diese Prüfung wegbliebe wegen des Vergleichs mit anderen Bindemitteln. Besser würde es aber sein, statt des reinen Cementes die Prüfung des Mörtels 1 Cement : 1 Sand einzuführen, da verschiedene hydraulische Bindemittel bei der Normenprobe — Mörtel 1 : 3 — sich annähernd gleich verhalten können, während sie in fetter Mischung — Mörtel 1 : 1 — bisweilen grosse Unterschiede zeigen. Da überdies die Prüfung des reinen Cementes schwierig ist, würde Dyckerhoff, wenn einmal etwas geändert werden soll, vorschlagen, dass man statt der Prüfung des reinen Cementes die Prüfung mit 1 Th. Sand einführt.

Magnesia im gebrannten Cement[2]). Auf die ausführlichen Referate von F. Meyer und R. Dyckerhoff (Z. angew. 1895, 489) sei verwiesen. Nach weiteren längeren Verhandlungen wird die Frage einer verstärkten Commission zur weiteren Prüfung überwiesen.

Einwirkung von Meerwasser auf hydraulische Bindemittel bespricht R. Dyckerhoff, welche besonders auf der Insel Sylt mit zwei Cementen ausgeführt wurden. Aus den vorliegenden Zugproben mit diesen beiden Cementen geht hervor, dass Cement B im See-

1) Vgl. Ferd. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, 14. Aufl., S. 829.

2) J. 1892, 650; 1893, 734; 1894, 771.

wasser verhältnissmässig schlechtere Festigkeit ergab als Cement A, namentlich als Cementkalkmörtel bei guter Festigkeit im Süsswasser. Die Cemente A und B hatten nachstehende proc. Zusammensetzung:

	A	B
Kieselsäure	23,48	21,77
Thonerde	4,98	7,40
Eisenoxyd	2,40	2,64
Kalk	64,40	61,18
Magnesia	1,05	0,90
Schwefelsaurer Kalk	2,39	3,26
Glühverlust	0,43	1,52

Danach hatte B einen höheren Gehalt an Thonerde (und geringeren Gehalt an Kieselsäure) und höheren Gehalt an Gyps als Cement A. Diesen beiden zusammen wurde das ungünstigere Verhalten des Cementes B im Seewasser gegenüber Cement A zugeschrieben. Der höhere Thonerdegehalt des Cementes B kann nicht die Ursache davon sein, da andere Portlandcemente mit gleichem und selbst höherem Thonerdegehalt im Seewasser normale Festigkeit ergeben.

Um nun die Wirkung des Gypses im Portlandcement beim Erhärten im Seewasser zu verfolgen, hat Dyckerhoff vergleichende Versuche im Süss- und Seewasser mit der Marke A und zwei weiteren Portlandcementen mit 7,7 und 8,85 Proc. Thonerde ohne und mit 1 und 2 Proc. Gypszusatz ausgeführt. Um die Einwirkung des Seewassers leichter zu erkennen, wurde ein magerer Mörtel 1:4 genommen und dieser auch noch mit $^1/_4$ Theil Kalkzusatz geprüft. Auf die bis jetzt vorliegenden Resultate will er heute noch nicht näher eingehen und behält sich vor, darauf zurückzukommen, wenn die Versuchsresultate für längere Erhärtungsdauer vorliegen. Bis jetzt zeigen jedoch alle drei Cemente, bei sehr verschiedenem Thonerdegehalt, ein annähernd gleiches Verhalten im Seewasser, woraus folgt, dass innerhalb der angegebenen Grenzen der höhere Thonerde- und Gypsgehalt keinen wesentlichen Unterschied in der Erhärtung im Seewasser bedingt. Das Verhalten des Cementes B ist demnach noch nicht aufgeklärt und werden nun mit einer neuen Probe der Marke B nochmals auf Sylt die Versuche durchgeführt. — Inzwischen haben Versuche ergeben, dass Probekörper aus Cementkalkmörtel bei höherem Kalkzusatz nach $1^1/_2$ bis 2 Jahren etwas angegriffen werden, obwohl die Festigkeit bis dahin noch zugenommen hat. Auch Candlot in Paris hat die Beobachtung gemacht, dass im Allgemeinen Mörtel, welche Kalkhydrat enthalten, mit der Zeit im Seewasser angegriffen werden. Da überdies bei Seebauten, welche dem Wellenschlag ausgesetzt sind, es auf hohe Festigkeit der Mörtel ankommt, wurde bei den jetzt in Angriff genommenen Versuchen auf Sylt die Prüfung der Cementkalkmörtel weggelassen. (Zu Hintermauerungsarbeiten können dieselben immerhin benutzt werden, wie es z. B. am Nordostseekanal geschehen ist.) — Mittheilungen von Sympher beziehen sich auf seine Erfahrungen bei der ausgedehnten Verwendung hydraulischer Bindemittel, namentlich des Portlandcements, am Nordostseekanal. Sympher sagt, dass trotz

der ausserordentlichen Güte der heutigen Portlandcemente, welche in den seltensten Fällen ausgenutzt werden könne, und des erheblich verminderten Preises, der Cementmörtel und der Beton doch noch einen so hohen Preis erreiche, dass der Baubeamte bemüht sein müsse, am Cement zu sparen oder sich nach Ersatz umzusehen. Ein Zusatz von Kalk ist daher erwünscht und vielfach geboten. Mit Cementkalkmörtel sind bei den Holtenauer Bauten ausgedehnte Versuche gemacht, welche u. A. dazu führten, dass zum aufgehenden Mauerwerk der Ostseeschleusen fast ausschliesslich Mörtel im Mischungsverhältniss 1 Cement, $^1/_2$ Kalk, 4 Sand verwendet wurde. Auch Mörtel der Zusammensetzung 1 Cement, 1 Kalk, 6 Sand wurde in geringerem Maasse verwendet; er ergab allerdings Festigkeiten, welche für die meisten Zwecke vollständig ausreichen, aber doch wesentlich hinter denjenigen des vorher erwähnten Mörtels zurückstehen. Auch ist der Mörtel 1 : 1 : 6 nicht dicht. Kalkcementmörtel hat viele Vorzüge und Annehmlichkeiten vor reinem Cementmörtel; er ist angenehmer beim Vermauern, weil er sehmiger ist, er bindet nicht so schnell ab und kann daher über Mittag stehen, er schlämmt bei Berührung mit Wasser, z. B. beim Schütten von Beton unter Wasser, nicht so leicht aus, er hängt sich nicht fest an die Betontrichterwände u. s. w. In den meisten dieser Eigenschaften nähert er sich zu seinem Vortheil den nützlichen Eigenthümlichkeiten des Trassmörtels. Eine wesentliche Bedingung der Güte des Kalkcementmörtels liegt in der guten Mischung. Hierauf muss ein grosses Gewicht gelegt werden. In dieser Beziehung standen auf der hiesigen Schleusenbaustelle die besten Mischvorrichtungen zur Verfügung, nämlich Kollergänge, welche vordem zur Trassmörtelbereitung des Sohlenbetons verwendet waren. Ueber die vorzüglichen Festigkeiten des mit Kollergängen angemachten Cementmörtels hat er bereits früher genauere Mittheilungen gemacht, heute will er u. A. nur anführen, dass der mit Kollergängen auf der Baustelle angemachte Kalkcementmörtel, normenmässig mit dem Hammer eingeschlagen, folgende Zugfestigkeiten nach 28 Tagen ergab:

1 Cement,	$^1/_2$ Kalk,	4 Sand	25,9 k/qc
1 „	1 „	6 „	12,2 „

während die Normalprobe 1 Cement, 3 Sand in der Versuchsstation etwa 22,0 k/qc Festigkeit aufwies.

Erhärtungserscheinungen des Portlandcementes bespricht Tomeï. Die Nacherhärtung, d. h. die Zunahme der Festigkeit und die erhöhte Widerstandsfähigkeit des Portlandcementes nach längerer Zeit mit Bezug auf das erste Abbinden oder Erhärten, kann nur dadurch erklärt werden, dass sowohl die chemische, wie die physikalische Constitution sich ändert. Er hat daher Versuche anstellen lassen darüber, wie der erhärtete Portlandcement sich verschiedenen chemischen Einwirkungen gegenüber nach kürzerer und längerer Erhärtungszeit verhält und ob in seinem physikalischen Verhalten sich irgend eine Veränderung bei dieser Erhärtung nachweisen lässt. Als Angriffsmittel wurden be-

nutzt 1. Salmiak (Ammoniumchlorid) und 2. ammoniakalisches essigsaures Ammoniak (Ammoniumacetat) und zwar in mässig starken Lösungen. Das Ammoniumchlorid wurde gewählt, da dasselbe sowohl den Kalk als auch das jung gebildete Calciumcarbonat löst und in Calciumchlorid verwandelt, während eine äquivalente Menge Ammoniak als Gas entweicht. Wie weit hierbei Aluminate und Silicate in Mitleidenschaft gezogen werden, ist freilich noch nicht festgestellt. Auf alle Fälle sollte durch diesen Versuch nachgewiesen werden, dass mit der Zeit eine Abnahme des Ausziehbaren und somit eine Festigung der Constitution des erhärtenden Portlandcementes und seiner Mörtel eintritt. — Die Versuche selbst wurden in folgender Weise ausgeführt: Es wurde durch Auflösung von 50 g Salmiak in 1 *l* Wasser eine 5proc. Lösung hergestellt. Von dieser Lösung wurden 120 g auf 2 g reinen Cement und 100 g auf 4 g Cementmörtel (Normalmörtel 1 : 3) genommen und die gepulverte Substanz dann 15 Minuten mit der Flüssigkeit gekocht. In dem Filtrate wurde die ausgezogene Kalkerde dann direct und durch Titriren bestimmt. Die Resultate finden sich in folgender Tabelle aufgeführt:

1. Reiner „Stern“-Cement

7 Tage	erhärtet, ausgezogener Kalk	43,467 Proc.
28 „	„ „ „	42,557 „
90 „	„ „ „	43,480 „
1 Jahr	„ „ „	39,986 „
2 Jahre	„ „ „	36,125 „

2. Mörtel aus 1 Th. „Stern“-Cement mit 3 Th. Normalsand:

			Bezogen auf 100 Th. Cement
7 Tage	erhärtet, ausgezogener Kalk	13,070 Proc.	52,280 Proc.
28 „	„ „ „	12,335 „	49,340 „
90 „	„ „ „	10,819 „	43,276 „
1 Jahr	„ „ „	10,985 „	43,940 „
2 Jahre	„ „ „	7,247 „	28,988 „

Alter des „Stern“-Cementes	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Rückstand	Summa feste Bestandtheile	CO_2	H_2O
7 Tage	43,467	9,690	1,736	33,317	88,210	1,05	10,730
28 „	42,557	9,215	1,185	35,050	88,007	1,727	10,265
90 „	43,460	9,470	1,810	31,845	86,595	2,000	11,404
						nicht bestimmt	
1 Jahr	39,986	8,935	1,950	35,373	86,244	3,000	10,755
						nicht bestimmt	
2 Jahre	36,125	7,585	1,930	41,380	87,020	4,470	8,500

Zur Vervollständigung der Zersetzungserscheinungen des reinen Cementes wurden noch die Bestimmungen der Kohlensäure (theilweise)

und des Hydratwassers, sowie der in Natronlauge löslichen Kieselsäure und Thonerde und des verbleibenden Rückstandes vorgenommen. — Die chemische Beständigkeit wächst ganz auffallend mit der längeren Erhärtungszeit und nimmt ganz besonders bei den Mörteln bedeutend zu. Die Kohlensäureaufnahme des älteren Portlandcementes ist nicht so bedeutend, dass daraus allein eine Befestigung der chemischen Constitution zu erklären sei, wobei gleichzeitig ein Herabgehen des Hydratwassers zu bemerken ist. Die eigentliche Erhärtung beruht entschieden auf dem Herausbilden unlöslicher Silicate. Es sind kleine Unregelmässigkeiten in den mitgetheilten Reihen zu finden, aber dies mag zum Theil in nebensächlichen Ursachen und darin seinen Grund haben, dass der Natur der Dinge entsprechend nicht ein und derselbe Cement für die einzelnen Untersuchungen angewandt werden konnte. Die Mörtelproben zeigen zunächst eine grössere Empfindlichkeit gegen das Lösungsmittel als der reine Cement, aber nach zwei Jahren ist die Beständigkeit der ersteren eine grössere als bei letzterem. Es scheint somit, dass der Sand durchaus nicht nur als Füllmittel dient, sondern dass der Portlandcement mit dem Sande chemische Verbindungen eingeht, die sich mit der Zeit immer mehr befestigen; hierauf weist auch die Erscheinung hin, dass bei alten Portlandcementmörteln die Sandkörner nicht mehr zu unterscheiden sind und alles einen homogenen Körper bildet. Anderntheils liegt aber in der grösseren Widerstandskraft des reinen Portlandcementes gegen Salmiak ein Fingerzeig dafür, dass Cementwaaren und Bautheile, welche dem Angriff ammoniakalischer Flüssigkeiten ausgesetzt sind, durch eine dichte Schicht aus Portlandcement mit möglichst wenig Sand geschützt werden sollen. — Die zweite Versuchsreihe bezweckte die Untersuchung der Zerlegbarkeit der Aluminate, Ferrate und der leicht zersetzbaren Silicate bez. Feststellung der etwa vorhandenen löslichen Kieselsäure. Es wurden 50 g Ammoniumacetat in Wasser gelöst und mit 100 g Ammoniakflüssigkeit von 0,96 specifischem Gewicht versetzt und das Ganze mit destillirtem Wasser zu 1 *l* aufgefüllt. Die Flüssigkeit erhielt somit 5 Proc. Acetat und 1 Proc. Ammoniak. Die abgewogene Substanz, je 2 g vom reinen Cement und je 4 g vom Cementmörtel, wurde mit 100 g der Acetatflüssigkeit übergossen und 24 Stunden in gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen. An der Glaswandung zeigten sich dünne krystallinische Ueberzüge von kohlensaurem Kalk mit etwas Thonerde und Eisenoxyd. Es wurde nun im Filtrat in einigen Fällen der Kalkgehalt bestimmt, gewissermaassen als Controle für die vorhergehenden Versuche. Der Rückstand wurde mit 50 g einer 5proc. Natronlauge aufgekocht. Die vom Rückstand abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure zersetzt, verdampft und die getrocknete Masse mit Salzsäure aufgenommen. Die so abgeschiedene Kieselsäure wurde bestimmt und im erhaltenen Filtrate die Thonerde abgeschieden, welche fast eisenfrei, aber mit einer deutlich erkennbaren Menge von Mangan versetzt war. Aus dieser Behandlung ergaben sich folgende Resultate:

1. Reiner „Stern“-Cement:

	Ausgezogen 1. durch Ammoniumacetat		2. durch Natronlauge	
	Thonerde	Kalk	Kieselsäure	Thonerde
7 Tage alt	1,62	38,712	6,02	1,880 zus. 3,500
28 „ „	0,07	40,168	6,20	2.235
90 „ „	0,09	nicht bestimmt	4,815	1.700
1 Jahr „	0,135	nicht bestimmt	4,930	2,205
2 Jahre „	0,100	33,164	4,025	2,035

2. Cementmörtel aus 1 Th. „Stern“-Cement und 3 Th. Normalsand:

	Ausgezogen 1. durch Ammoniumacetat		2. durch Natronlauge	
	Thonerde	Kalk	Kieselsäure	Thonerde
7 Tage alt	0,060	nicht bestimmt	2,328	0,892
28 „ „	0,043	11,495	2,455	0,870
90 „ „	0,035	9,557	2,170	0,815
1 Jahr „	0,026	nicht bestimmt	2,427	0,877
2 Jahre „	0,015	6,768	1,945	0,317

2a. Cementmörtel aus „Stern“-Cement bezogen auf 100 Th. Cement:

	Ausgezogen 1. durch Ammoniumacetat		2. durch Natronlauge	
	Thonerde	Kalk	Kieselsäure	Thonerde
7 Tage alt	0.240	—	9,312	3,568
28 „ „	0.172	45,980	9,820	3,480
90 „ „	0,135	38,228	8,680	3,260
1 Jahr „	0,104	—	9,708	3,508
2 Jahre „	0,060	27,072	7,780	1,268

Aus diesen Zahlenreihen folgt wieder die abnehmende Löslichkeit des Kalkes mit der längeren Erhärtung. Die Silicate und Aluminate nehmen mit der längeren Erhärtung beim reinen Cemente bedeutend an Beständigkeit zu, und ist es besonders die Kieselsäure, welche nach der ersten Erhärtung fester gebunden wird. Die Mörtelproben aus Sand und Cement zeigen wieder eine wesentliche Einwirkung des Portlandcementes auf die Kieselsäure des Sandes, denn nur dadurch kann die auffallend hohe Löslichkeit der Kieselsäure erklärt werden. Erst nach zwei Jahren tritt eine eigentliche Verfestigung der chemischen Constitution in jeder Richtung ein und ist der Unterschied zwischen ein und zwei Jahre alten Proben auch hier wieder ein ganz wesentlicher. Es ist dabei eigenthümlich, dass somit die chemische Beständigkeit erst nach der hauptsächlichsten Erhärtung eintritt, wodurch wieder dargethan wird, dass mit den Festigkeitszahlen allein die Werthziffer für einen Portlandcement nicht gegeben ist, denn in der fortschreitenden Beständigkeit des Portlandcementes über Jahre hinaus ist erst die Gewähr für seine Dauerhaftigkeit gegeben. — Wichtig für diese allmähliche Befestigung der chemischen Constitution ist die Beobachtung an Dünnschliffen von „Stern“-Cement. Dieselben zeigen neben einer dichten, höchst feinkörnigen Grundmasse zahlreiche Einlagerungen durchsichtiger glasartiger Körper, welche, da sie das polarisirte Licht nicht brechen, als coloidale, hydratische Kieselsäure angesehen werden müssen. Mit höherem Alter

der Proben scheinen sich mehrfach lichtbrennende, also krystallinische Partien auszubilden und einzustellen. Neben diesen Körpern treten aber vielfach krystallartig umrandete Blättchen auf, welche im polarisirten Lichte doppelt brechend erscheinen. Es ist somit anzunehmen, dass gleichzeitig mit der chemischen eine physikalische Aenderung im Gefüge des Cementes eintritt. Dadurch würde die Theorie der Erhärtung des Cementes, welche zunächst eine coloidale Kieselsäure als Bindeglied annimmt und die besonders auch von Michaëlis aufgestellt wird, bestätigt werden. Dieselbe wird aber dahin zu erweitern sein, dass allmählich die coloidale Kieselsäure sich in eine krystallinische Form umwandelt und somit zur Verfestigung und zur Beständigkeit des Portlandcementes beiträgt. — Die seitherigen Messungen der Wärmeentwickelung beim Abbinden des Portlandcementes sind in unvollkommener Weise bewirkt worden, und hat ja bereits Herzog vor mehr als zehn Jahren darauf hingewiesen, dass Portlandcement bei Anwendung grosser Mengen ganz andere Wärmeentwickelung zeigt als bei den Laboratorien-Versuchen. Es war diese Beobachtung bei Herstellung einer grossen Platte für die Gewerbe-Ausstellung in Breslau gemacht worden. Bei unseren gewöhnlichen Versuchen (welche für den praktischen Gebrauch vollständig ausreichen) sind sehr viele Fehlerquellen vorhanden, und ist es daher wünschenswerth, im Calorimeter den Portlandcement auf diese Eigenschaft der Wärmeentwickelung beim Abbinden zu prüfen. Es ist klar, dass die entstehenden chemischen Verbindungen Wärme entwickeln müssen, zu welchen auch die Aufnahme chemisch gebundenen Wassers gehört. Als Vergleich ist anzuführen, dass 1 k reiner gut gebrannter Gyps 39 w entwickelt, 1 k reiner gebrannter Kalk 277 w beim Abbinden bez. Löschen entwickelt. Alle Portlandcementproben wurden in Mengen von 20 g mit 32 Proc. Wasser versetzt und in Blechkapseln in das Calorimeter gebracht. Der abgebundene Cementkörper enthielt demnach 24,24 Proc. Wasser. Die Wärmeentwickelung wurde an einem in $^1/_{50}{}^0$ getheilten Thermometer mit der Lupe abgelesen. Es war somit möglich, bis zu $^1/_{1000}{}^0$ annähernd genau zu bestimmen. — Langsam bindender „Stern"-Cement zeigte eine Wärmeentwickelung von 9,331 w. „Stern"-Cement, durch Lagern schnell bindend geworden, ergab 7,752 w. „Stern"-Cement, durch $^1/_2$ Proc. abgebundenen Gyps besonders langsam bindend gemacht, entwickelte nur 3,696 w. Schnellbindender „Stern"-Cement mit niedrigem Kalkgehalt und höherem Kieselsäure- und Thonerdegehalt zeigte dabei fast genau die Wärmeentwickelung wie gewöhnlicher, langsam bindender „Stern"-Cement, nämlich 9,044 w. — Es folgt daraus, dass durch das Schnellerbindendwerden beim Lagern eines Cementes ohne Gypszusatz ein Herabgehen der Wärmeentwickelung eintritt, die bei dem künstlich durch Gyps langsam bindend gemachten Cemente ganz besonders sich zeigt und nur wenig mehr wie $^1/_3$ der ursprünglichen Wärmeentwickelung beträgt. Es scheint somit, dass die Einwirkung des Gypses doch von einschneidenderer Wirkung ist, als allgemein angenommen

wird, und dass durch denselben besonders die Kalkverbindungen angegriffen werden. Daraus mag sich auch erklären, dass zwei Handelscemente, von denen allgemein bekannt ist, dass sie mit etwa 2 Proc. Gyps versetzt sind, der eine 10,098 und der andere 13,450 w entwickelte. Beide Cemente sind aus festem Kalkstein auf dem Trockenwege hergestellt und haben naturgemäss ungleichere Zusammensetzung der feinsten Theilchen als geschlämmte Massen, somit also als ein Bedürfniss, überschiessenden Kalk zu neutralisiren. Die Wärmeentwickelung wird daher durch den Gypszusatz nicht so weit herabgedrückt werden können, als bei dem aus geschlämmter Masse hergestellten „Stern“-Cement. Der erstgenannte Handelscement zeigte bei den Proben jedesmal ein Zerfallen des Kuchens und ist dies dieselbe Marke, von der Tomeï im letzten Jahre berichtete, dass sie mit der Zeit ein Rissigwerden der Probekörper an der Luft zeigte. Es scheint somit durch das Zusammenhalten der Wärme im Calorimeter eine intensivere Reaction einzutreten und werden schädliche Einflüsse dadurch leichter erkennbar. Im Calorimeter ist die chemische Reaction kräftiger, ähnlich wie bei der Prüssing'schen Presskuchenprobe, wo die mechanische Dichte mitwirkt. — Bedenkt man, dass bei dem Abbinden des Portlandcementes verschiedene Verbindungen erst zerfallen müssen, um andere zu bilden, und dass sich dann ausserdem Hydrate sowohl dieser neuen Verbindungen, als anscheinend des Kalkes und der Kieselsäure bilden, so wird man immer vorsichtig mit directen rechnerischen Schlüssen sein müssen. Es kommt hierbei ferner in Betracht, dass die Wärmeerscheinungen beim Uebergang flüssiger Körper in feste zu berücksichtigen sind, und dass somit ein energisches Festwerden eine andere Wärme ergeben wird, als ein nur schwaches Erhärtungsvermögen. Endlich ist nicht zu vergessen, dass verschiedene Basen bei der Verbindung mit Säuren und mit Wasser auch verschiedene Wärmeentwickelung zeigen. Es ist somit ein Zeichen, dass ein Körper wesentlich in seiner chemischen Constitution beeinflusst ist, wenn die Wärmeentwickelung beim Erhärten sich ändert. Wir haben dies gesehen bei dem durch Lagern etwas beeinflussten Cement, welcher aber dabei in seinen physikalischen Eigenschaften, besonders hinsichtlich der Festigkeit, vollkommen gleich blieb. Wir sahen die energische Wirkung des Gypses anscheinend auf die Kalkverbindungen. Wenn wir nun einen verlagerten Cement untersuchten, d. h. einen solchen, welcher durch Einwirkung von den Bestandtheilen der Luft in seiner Constitution verändert und dadurch besonders langsam, aber minder fest erhärtend wurde, so muss hier auch eine wesentliche Temperaturänderung zu beobachten sein. Die bisherigen Versuche nach der gewöhnlichen Methode ergaben, dass eine Temperaturzunahme bei diesem langsam, gewissermaassen energielos abbindenden Cemente nicht zu beobachten war. Das Calorimeter zeigt ein ganz anderes Resultat! Dieser verlagerte, über ein Jahr alte Cement zeigte 10,354 w, also mehr wie der ursprüngliche Portlandcement. Es ist dies entschieden darauf zurückzuführen, dass eine ganz andere Art der Erhärtung bei dem ver-

lagerten Cemente eintritt als bei dem guten frischen Portlandcement, und ist jene Erhärtung auch eine viel weniger intensive. Wir haben es im verlagerten Portlandcement also mit einem Körper von anderen Erhärtungserscheinungen, wie frischer guter Portlandcement, zu thun. Demnach ist eine fortlaufende Aenderung in der Beschaffenheit des erhärtenden Cementes und seiner Mörtel mit der Zeit zu beobachten, und ist es nicht nur die Einwirkung der Luft und des Wassers auf die Mörtel, sondern eine durch die Zeit hervorgebrachte Veränderung der einzelnen Bestandtheile des Portlandcementes und seiner Mörtel, welche eine allmähliche Umwandlung erleiden. Aehnliches ist auch bei dem noch nicht verarbeiteten Portlandcement der Fall, und wird diese Erscheinung, sowie die sonst kaum festzustellende Einwirkung des Gypses durch die calorimetrischen Versuche dargethan.

Abbindewärme des Cementes. Kosmann (das.) bestimmte die Abbindewärme von je 20 g Cement; auf 1 k berechnet, fand er so 3,7 bis 13,45 w.

C. Prüssing bemerkt dazu, dass Cement in den ersten 24 Stunden nur sehr wenig Wasser chemisch bindet. Von 11 Cementen war keiner im Stande, innerhalb der ersten 24 Stunden nach dem Anmachen mehr als 2,5 Proc. Wasser chemisch zu binden, wohl aber konnten die meisten Cemente nur weniger Wasser chemisch aufnehmen, und einer sogar nur 1,5 Proc. Einige weitere Untersuchungen ergaben, dass Cemente, welche mehr wie 2,5 Proc., ungefähr 3 Proc. chemisch binden konnten, treibende waren; unter den volumbeständigen konnte, wie bemerkt, keiner mehr als 2,5 Proc. Wasser in den ersten 24 Stunden chemisch binden.

Abbindezeit des Portlandcementes. C. Schoch (Thonzg. 1895, 46) verwirft die Bestimmung des Anmachewassers mittels des Consistenzmessers. Für gewöhnlich ist die Temperaturerhöhung des Cementes beim Abbinden eine sehr mässige und hat ihr Maximum meist mit dem scheinbar erfolgten Abgebundensein, wie es durch die Nadel ermittelt wurde, erreicht. Er hat Cemente gesehen, die erst viele Stunden, nachdem sie, mit der Nadel geprüft, abgebunden hatten, eine Temperaturerhöhung, also eine zweite und zwar recht beträchtliche, bis zu 9° zeigten. Das ist doch ein Fingerzeig, dass das Ergebniss der Nadelprüfung kein richtiges gewesen sein konnte, und ein Beweis, dass man nicht chemische Vorgänge mechanisch prüfen soll. Es kann doch in diesem Falle nur der Process des Abbindens der Grund jener auffallenden Erscheinung gewesen sein; die erst nach erfolgtem Abgebundensein eintretende Erhärtung ist ein ganz anderer Vorgang, der sich meist auf Jahre erstreckt und sicher nichts damit zu thun hatte. Die Wärmeentwickelung aber und damit als äusserlicher Factor das Thermometer ist ein sicherer und leicht zu beobachtender Wegweiser für viele chemische Reactionen.

Abbindeerscheinungen des Cementes bespricht F. M. Meyer (Thonzg. 1895; gef. einges.). Lässt man Portlandcement in den bekannten Ringen des Vicat'schen Apparates abbinden, so beobachtet man anfänglich ein starkes Steigen der Temperatur; nach einiger Zeit

sinkt das Thermometer und fällt sehr oft unter die Anfangstemperatur und die derselben gleiche Zimmertemperatur. Um von der nicht so leicht gleichmässig zu haltenden Zimmertemperatur unabhängig zu werden, liess er die Ringe mit dem Cemente in Wasser schwimmen. Jetzt zeigte sich, dass weder die Temperatur überhaupt so hoch stieg, wie beim Abbinden in freier Luft, noch fand er je eine Abkühlung unterhalb der Anfangstemperatur. Die schnelle Uebertragung der Wärme beeinflusst also die Temperaturentwickelung sehr merklich, und verläuft deshalb sehr wahrscheinlich auch der ganze Abbindeprocess anders, als in der Luft. Er hat dann versucht, durch directes Bestimmen der Lösungswärme die Verhältnisse beim Abbinden zu ermitteln. Unter Anwendung eines Berthelot'schen Calorimeters ist es Dr. Hart gelungen, gut übereinstimmende Zahlen zu erhalten.

Zeit:	Lösungswärme, auf 1 g reinen Cement berechnet:
Vor dem Anmachen	362 cal.
Nach 20 Minuten (Beginn des Abbindens)	309 „
„ 2½ Stunden (abgebunden)	331 „
„ 4½ „	303 „
„ 6½ „	330 „
„ 19½ „	353 „
„ 26 „	374 „
„ 98 „	366 „
„ 122 „	337 „
„ 242 „	339 „

Die beobachteten Unterschiede liegen weit ausserhalb der Versuchsfehler. Die letzte Zahl ist das Mittel zwischen den beiden Resultaten 336 und 343 cal. Man sieht, dass eine ganze Zahl von verschiedenen Processen neben einander hergehen muss, welche bald wärmebindend, bald wärmeentbindend vor sich gehen. Obiger Cement ist ein Handelscement und war mit 27 Proc. Wasser angemacht. Es ist begreiflich, dass die im Handelscemente unvermeidliche Asche, ferner der meistens zugesetzte Gyps, sowie die Einwirkung der Atmosphärilien auf das Product dasselbe wesentlich verändern. Da es nun sehr leicht ist, im Seger'schen Ofen mit Gas zu erbrennen, so untersuchte Meyer im wesentlichen nur diese reinen Producte. Um zu versuchen, die chemischen Processe zu verfolgen, welche beim Brennen vor sich gehen, bestimmte er die Lösungswärme der Producte, welche durch Brennen von Cementrohmasse bis zum Schmelzen nachstehender Kegel erhalten waren.

Schmelzkegel:	Lösungswärme-Mittel aus drei Versuchen:
1	509 cal.
4	435 „
7	446 „
10	484 „
12	448 „
14	472 „
16	467 „
17	467 „
18	469 „

Bei Schmelzkegel 12 sind die Einzelzahlen 487, 431, 426; es sind ungewöhnlich grosse Differenzen und liegt wohl ein Versuchsfehler vor. Nimmt man diese Zahl aus, so ergibt sich, dass beim Brennen von Portlandcement anfänglich ein starker, wärmefreimachender Process vor sich geht, bis die Temperatur von Kegel 7 etwa erreicht ist, dann bleibt die Wärmetönung annähernd gleich. Beachtenswerth ist nun, dass zwischen Kegel 7 und 10 auch fast stets das Product mit dem höchsten specifischen Gewicht steht. Es ist ganz falsch, aus dem specifischen Gewicht allein auf den Brand zu schliessen und auf die Schmelzbarkeit. Verleitet durch andere Angaben wurde versucht, die Schmelzbarkeit einer Rohmasse durch Bestimmen ihres specifischen Gewichtes bei etwa Kegel 12, 14, 16 zu bestimmen, und die Masse für die leichtest schmelzbare gehalten, welche, bei gleichem Kegel erbrannt, das höchste specifische Gewicht gab. Es zeigte sich bald, dass die so erhaltenen Zahlen gar keine Uebereinstimmung zeigten mit den Erfahrungen im Grossbetriebe. Es wurden dann in Verbindung mit der oben mitgetheilten Versuchsreihe die specifischen Gewichte aller erhaltenen Körper bestimmt und gefunden, dass ein Maximum des specifischen Gewichtes im Allgemeinen bei Kegel 7 bis 10 liegt. Je niedriger dies Maximum liegt, je leichter sintert die Rohmasse. Diese Schlussfolgerung hat sich bei Meyer in der Praxis durchaus bestätigt. Um festzustellen, woher Verschiedenheiten bei im übrigen gleichem Materiale kommen, begnügte man sich nicht mit der Titration und Restbestimmung des Rohmehles, sondern machte beide Bestimmungen auch im Cement und bestimmte weiter den Gehalt an CaO. Daneben wurde die Feinheit der Mahlung durch Schlämmen bei 2 mm Geschwindigkeit ermittelt und der Gehalt des Feinen an Carbonaten durch Titriren bestimmt. Nachstehend die am 18., 19., 20., 22. erhaltenen Resultate:

Rohmasse		Rückstände		Cement			Modul	
titrirt	Rest	beim Schlämmen	titrirt	titrirt	SiO_2 R_2O_3	CaO	$SiO_2R_2O_3$ / titrirt	$SiO_2R_2O_3$ / CaO
77,0	21,1	69,9	70,7	66,64	32,4	65,2	1:2,05	1:2,01
77,1	20,8	71,0	65,0	67,2	31,8	64,4	1:4,11	1:2,02
77,3	20,7	71,5	72,3	67,4	30,4	65,5	1:2,21	1:2,15
77,1	21,6	71,4	71,6	66,7	30,8	65,2	1:2,17	1:2,11

Schmelzkegel.

7	8	9	10	11	12
3,191	3,226	3,247	3,250	3,247	3,226
3,222	3,233	3,226			
3,236	3,233	3,229			
3,219	3,264	3,286			

Abbinden der Cemente. G. Oddo und E. Manzella (Gazz. ital. 25, 101) haben Pulver verschiedener Cemente vor und nach dem Abbinden Stunden lang mit einer titrirten Kaliumcarbonatlösung geschüttelt und in bestimmten Zeitabschnitten die in der Lösung vorhandenen Mengen des gesammten und des darin entstandenen Aetzalkalis bestimmt. Dabei ergab sich, dass die Menge des letzteren bei einigen

noch nicht abgebundenen Cementen auch nach 9 Stunden nicht wesentlich höher war als nach der ersten halben Stunde; die gleichen, aber abgebundenen Cemente gaben jedoch unter gleichen Bedingungen eine viel grössere Menge caustisches Alkali, welche im Laufe der eben genannten Zeit sich erheblich, oft auf mehr als das Doppelte, vermehrte. Es scheint, dass hier durch das Abbinden freien Kalkes stark basische, leicht zersetzbare Salze entstehen.

Cementuntersuchungen. Nach A. Hauenschild (Thonzg. 1895, 239) wurde 1 g Cement in einer Schale mit 50 cc Chlorammonlösung übergossen, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, dann mit heissem Wasser ausgelaugt und im Filtrat Kalk und Magnesia bestimmt. Portlandcement ergab so:

Analyse		Pulver	Gelöst 3 Monate abgebunden
SiO_2 . . .	21,63 Proc.	—	—
Al_2O_3 . . .	10,78	—	—
Fe_2O_3 . . .	1,60	—	—
CaO . . .	57,48	45,15 Proc.	32,57 Proc.
MgO . . .	1,84	0,783	1,03
Glühverlust .	5,56	—	—

Um nun durch die ausziehbare Kalkmenge auf die im Cement vorhandenen Silicate oder Aluminate einen Schluss ziehen zu können, untersuchte er das Verhalten des Kalkes in natürlichen oder künstlichen Kalksilicaten und machte verschiedene Versuche mit Wollastonit ($CaSiO_3$) und mittels Kaliwasserglas aus Chlorcalciumlösung gefälltem und geglühten Calciumsilicat ($CaO3SiO_2 + 3H_2O$). Das letztere enthielt, nach dem Fällen über Schwefelsäure getrocknet, noch 3 Mol. Wasser, doch wurden sowohl aus geglühtem, als auch aus ungeglühtem Silicate die gleichen Mengen Kalk ausgezogen:

Calciumhydrosilicat	Wollastonit	Calciumsilicat
8,79 Proc.	5,67 Proc.	8,87 Proc.

Bei fortgesetztem Behandeln gaben jedoch diese Verbindungen auch allmählich ihren ganzen Kalk ab. Die Behauptung von Knapp, dass der aus Portlandcement ausgezogene Kalk nicht das Product der Aufschliessung eines kalkhaltigen Silicates sei, ist mithin als hinfällig zu betrachten. — Romancement ergab:

Analyse		Cementpulver ausziehbar	abgebunden
SiO_2 . . .	28,80 Proc.	—	—
Al_2O_3 . . .	7,53	—	—
Fe_2O_3 . . .	2,77	—	—
CaO . . .	47,85	35,4 Proc.	35,05 Proc.
MgO . . .	3,56	2,33	2,48
Glühverlust .	3,55	—	—

Granulirte Hochofenschlacke:

Analyse		ausziehbar mit Chlorammon
SiO_2	30,78 Proc.	—
Al_2O_3 . . .	15,30	—
Fe_2O_3 . . .	0,06	—
FeO	0,33	—
CaO	44,76	13,2 Proc.
MgO	2,40	0,79
SO_3	2,34	—
Glühverlust .	4,30	—

Es scheint also, als ob die Ammoniumsalze vermöge ihrer Neigung zur Dissociation nicht geeignet sind, die verschiedenen Verbindungsenergien des Kalkes im Cement klarzustellen, doch sieht man deutlich bei längerem Abbinden den festeren Zusammenhang des Kalkes mit den Silicaten und überhaupt den festeren Zusammenhang des Kalkes bei weniger basischen Kalksilicaten, wie z. B. Wollastonit oder Hochofenschlacke. Am auffallendsten ist hierbei das Verhalten der Magnesia, die gewöhnlich aus Portlandcement weniger ausziehbar ist, als aus lange erhärtetem Cement. Vielleicht lässt sich aus diesem Verhalten ein Rückschluss auf die Einwirkung derselben auf den Portlandcement ziehen, da nach Rud. Dyckerhoff sich die gebildeten Magnesiaverbindungen allmählich hydratisiren (vgl. S. 761). Beachtenswerth sind hingegen die Untersuchungen von Dünnschliffen. Ein Portlandcementklinker zeigt sich unter dem Mikroskop bei 900facher linearer Vergrösserung aus einer grünlichen Grundmasse bestehend, an deren Rändern grün durchsichtig werdende Aggregate ausgeschieden sind, welche das Licht doppelt brechen und manchmal deutlichen Pleochroismus in's dunkel- oder bräunlichgrüne zeigen, die kleinen Epidoten ähnlich sind. Neben diesen zeigen sich in grosser Menge farblose Krystalloide mit undeutlicher Spaltbarkeit und gerader Auslöschung nach derselben. Dieselben zeigen im polarisirten Lichte hohe Farben. Bisweilen zeigen sich etwas grössere, leistenförmige Krystalle mit schwächerer Doppelbrechung (Kalkfeldspath) und andere, doppeltbrechende Aggregate, die eine Art undulöser Auslöschung zeigen, wie dies bei unter Druck erhärteten Eruptivgesteinen der Quarz öfter zeigt. Manchmal erscheint auch eine sphärolitische Faserentwickelung, wie beim Liparit. Die ganze Structur des Klinkers zeigt deutlich, dass man es mit einer beginnenden Mineralbildung zu thun hat, und ähnelt dieselbe in ihrem ganzen Aussehen den Tephriten oder Andesiten derart, dass sie im Dünnschliff kaum von ihnen unterschieden werden können. Auch das Cementpulver der meisten Handelscemente, mit Canadabalsam zu einem Kuchen geformt und in Oel geschliffen, zeigt dieselben doppeltbrechenden Mineralien wie der Klinker. — Der abgebundene Portlandcement zeigt sich als ein Conglomerat der im Klinker vorkommenden Mineralaggregate und weist kurze Zeit nach dem Abbinden noch deutlich dieselben Substanzen auf wie der Klinker, durch eine haarfeine, amorphe Schicht verbunden. Bei längerem Erhärten bildet sich diese Schicht ebenfalls zu leistenförmigen Krystallen aus, die bei ein Jahr erhärtetem Cement sehr deutliche, stark doppeltbrechende

Krystalloide zeigen, welche gerade auslöschen und in verdünnter Essigsäure löslich sind. Es dürfte dies mit den Untersuchungen von H. le Chatelier (1883) übereinstimmen, welcher in Dünnschliffen krystallisirtes Kalkhydrat $Ca(OH)_2$ und krystallisirtes Calciumaluminat: $Al_2O_3,4CaO.12H_2O$ nachwies. Zwischen oben angeführten Krystalloiden zeigt sich, den Zwischenräumen angepasst, eine durchsichtige, glasartige Masse, die das Licht nicht doppelt bricht und, mit Fuchsin gefärbt, sich roth färbt, was auf lösliche, colloidale Kieselsäure, wie sie auch Tomeï gefunden hat, schliessen lässt. Doch sind noch immer theilweise die grünlichen Krystalloide und die grüne amorphe Masse des Klinkers erkennbar. — Das Abbinden und Nachhärten des Portlandcementes kann darnach auf die Weise erklärt werden, dass durch das Wasser die einzelnen Bestandtheile oberflächlich zersetzt und in eine colloidale, verkittende Masse eingehüllt werden, die allmählich krystallinische Beschaffenheit annimmt.

Das elastische Verhalten hydraulischer Cemente und Cementmörtel untersuchte Hartig (Civiling. 1894, 718). Quader aus reinem Cement und aus Mörtel (1 Cement mit 3 Sand) ergaben:

Alter in Tagen	Elasticitätsmodul des Cementquaders	des Mörtelquaders	Verhältniss dieser Werthe
50	$2{,}288 . 10^5$	$3{,}147 . 10^5$	1:1,38
100	$2{,}665 . 10^5$	$3{,}442 . 10^5$	1:1,29
200	$2{,}962 . 10^5$	$3{,}862 . 10^5$	1:1,30
300	$3{,}088 . 10^5$	$4{,}147 . 10^5$	1:1,34
400	$3{,}158 . 10^5$	$4{,}367 . 10^5$	1:1,38

Der Elasticitätsmodul des Mörtelquaders hat sich also durchschnittlich um 36 Proc. grösser erwiesen, als der des Cementquaders.

Trennung des Quarzes von anderen Abarten der Kieselsäure. G. Lunge (Z. angew. 1895, 593, 689) vertheidigt gegen Michaëlis sein Verfahren (J. 1894, 783).

Adhäsion von Cementmörteln an Ziegeln. Versuche von F. de Walque (Thonzg. 1895, 111) sind zweifelhaft.

Sahara-Sand ist nach J. Perret (C. r. 119, 654) für Cementarbeiten unbrauchbar wegen seines Gypsgehaltes.

Gesinterte Magnesiacemente untersuchte Golinelli (Thonzg. 1895, 422). Die Rohmischung wurde aus dolomitischem Mergel und Thon hergestellt.

Analyse des Mergels:

Glühverlust	= 40,15 Proc.
SiO_2	= 13,89
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	= 2,95
CaO	= 27,20
MgO	= 15,85

Thonanalyse:

Glühverlust	= 7,5
SiO_2	= 64,23
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	= 23,92

Die Rohmehlsiebung ergab 12,8 Proc. Rückstand auf dem 5000-Maschensieb und 0 Proc. auf dem 900-Maschensieb. Die Sinterung der Masse erfolgte sehr leicht, weshalb bei Vertheilung des Brennstoffes sehr vorsichtig verfahren werden musste. Es entstanden gut gesinterte Klinker von hellbräunlicher Farbe. Rückstand des Cements auf dem 5000-Maschensieb = 32,2 Proc. Abbindezeit, ohne Gyps, = 20 Stunden.

Cement-Analyse:

Glühverlust	= 1,77 Proc.
SiO_2 . . .	= 21,33
Al_2O_3 . .	= 7,09
Fe_2O_3 . .	= 3,55
CaO . . .	= 42,92
MgO . .	= 23.15
SO_3 . . .	= 0,56

$$\frac{CaO + MgO}{\text{Silicat}} = 2,06 \qquad \frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 3,0$$

Die Erhärtung ging sehr langsam von statten, nahm aber im Lauf der Zeit beträchtlich zu. Die Zugfestigkeiten, Wassererhärtung 1C:3S betrugen

nach 7 Tagen = 5 k/qc
" 28 " = 8 "
" 1 Jahr = 20 "

Darr-, Kugel- und Kochproben wurden tadellos bestanden. Die Kugeln wurden 24 Stunden lang auf einer rothglühenden Eisenplatte erhitzt, die Kochproben 3 Tage lang gekocht.

2. Die Rohmischung wurde aus Kalk, Magnesit und Thon hergestellt.

Kalk-Analyse.

Silicat	= 9,88 Proc.
$CaCO_3$	= 89,12
$MgCO_3$	= 1,00

Magnesit-Analyse.

SiO_2	= 0,01 Proc.
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	= 0,15
$CaCO_3$ . . .	= 0,46
$MgCO_3$ . . .	= 98,20

Thonanalyse wie bei Versuch I. Die Rohmehlsiebung ergab 20,5 Proc. Rückstand auf dem 5000-Maschensieb und 0 Proc. auf dem 900-Maschensieb. Der Cement war von röthlich-brauner Farbe. Abbindezeit ohne Gyps = 3 Tage. Rückstand des Cementes auf dem 5000-Maschensieb = 33,5 Proc.

Cement-Analyse.

Glühverlust	= 2.20 Proc.
SiO_2 . . .	= 27,74
Al_2O_3 . .	= 4,19
Fe_2O_3 . .	= 2,51
CaO . . .	= 34,44
MgO . . .	= 28,81

$$\frac{CaO + MgO}{\text{Silicat}} = 1,83 \qquad \frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 6,60$$

Die Erhärtung ging sehr langsam von statten. Die Zugfestigkeiten, Wassererhärtung, 1C:3S, betrugen

nach 17 Tagen = 6 k/qc
" 11 Monaten = 20 "

Kugel- und Kochproben wurden tadellos bestanden.

Beschleunigte Volumbeständigkeitsproben werden beschrieben (Z. angew. 1895, 498).

Vorschriften für Lieferung und Prüfung von Cement in Norwegen (Thonzg. 1895, 95) und Frankreich (das. 639).

Cementprüfung nach den Vorschlägen der internationalen Conferenz kritisirt ablehnend Goslich (Thonzg. 1895, 722).

Heisswasserproben für Cemente werden ungünstig beurtheilt (Thonzg. 1895, 365). So haben H. Lewis und E. Whitfield zu frisch gemahlenem und schnellbindendem Cement 2 Proc. schwefelsauren Kalk zugesetzt. Dadurch wird der Cement auf einmal langsam bindend werden und in fast allen Fällen die Kochprobe bestehen. Ferner breite man eine ebenso vorbereitete Probe in einem flachen Gefässe unter dem Einflusse der Luft aus, so dass der vorhandene, freie Kalk Kohlensäure aufnehmen kann, und untersuche den Cement in Zwischenräumen von wenigen Tagen, um seine Abbindezeit festzustellen. Dann wird man finden, dass die Abbindezeit immer kürzer, und dass der Cement nach zwei oder drei Wochen ebenso schnellbindend ist, als er vor der Zufügung des Gypses gewesen ist. Wenn der Cement dieses Stadium erreicht hat, füge man ihm 2 oder 3 Proc. Aetzkalk zu. Man wird dann finden, dass der Cement wieder ganz langsam bindend wird. Die Erklärung für diese Erscheinung ist die, dass der Cement nur bei Gegenwart von Aetzkalk langsam bindend werden kann. Damit ist die Kochprobe zur Bestimmung des freien Kalkes in ihrem Unwerthe gekennzeichnet.

Mörtel, Gyps, künstliche Steine.

Zum Brennen von Kalk bewährten sich nach W. Eckardt (Thonzg. 1895, 271) folgende Formen der sog. Ringöfen. Es zeigt Fig. 132 einen Ofen mit 3 Schenkeln, der für 2, 3 oder auch 4 Lauffeuer oder Productionen von 60 bis 150 oder 200 t Kalk, für den Arbeitstag, selbstredend auch für weniger als 60 t, eingerichtet werden kann, dann Fig. 133 einen Ofen mit 4 Schenkeln, der für 3 und 4 Lauffeuer oder Productionen von 90 bis 200 t Kalk für jeden Arbeitstag passt.

Fig. 132.

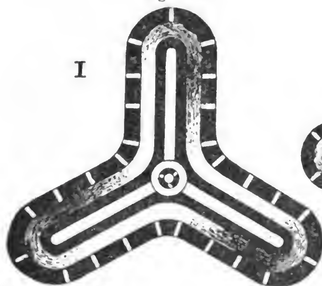
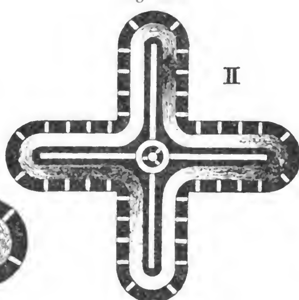


Fig. 133.



Scheerfestigkeit von Mörtel bestimmte C. B. Smith (Thonzg. 1895, 388).

Festigkeit von Kalkmörteln. Beschetznik bestimmte die Druckfestigkeit; z. B. für 1 Kalk und 3 Sand (k auf 1 qc):

Kalk	40 Tage	3 Monate	1 Jahr	4 Jahre
Marmorkalk . .	15,25	22,12	27,78	39,86
Rüdersdorfer . .	10,95	17,65	32,65	46,27

Der Magerkalk zeigt schnelleres Abbinden, die Qualität der Fettkalke überwiegt bei höherem Sandzusatze. Die kleineren Würfel geben ein der Mörtelfuge ähnlicheres Bild als die grösseren; bei Versuchen im Mauerwerk würden sich die Festigkeitsziffern, besonders unter Verwendung eines vollkommen gemischten Maschinenmörtels, unzweifelhaft sehr bedeutend höher stellen, als sie an den Würfeln mit 50 qc Fläche

ermittelt worden. Fettkalk zeigt selbst bei einem Mischungsverhältnisse von 1 : 5 nahezu die gleiche Festigkeitsziffer, wie magerer Kalk bei 1 : 4.

Mörtel aus dem Fundament des 400 Jahre alten Berliner Domes hatte nach E. Cramer (Thonzg. 1895, 903) folgende Zusammensetzung:

In Salzsäure unlöslich .	77,31 Proc.
Kieselsäure löslich . .	2,1
Thonerde	0,75
Eisenoxyd	0,35
Kalkhydrat	3,9
Kohlensaurer Kalk . .	11,4
Magnesia	Spuren
Wasser	4,2

Aus der Analyse ist ersichtlich, dass trotz des Alters des Mörtels nur ein Theil des vorhandenen Kalkes in kohlensauren Kalk umgewandelt worden ist. Ein Viertel des Kalkes war noch als Aetzkalk vorhanden.

Luftmörtel. E. Donath (Z. angew. 1895, 14) untersuchte alte Mörtelproben:

Abstammung und Alter	Von einer Stadtmauer 600 Jahre alt	Von einer Kirche 620 Jahre	Von einer Kirche 880 Jahre	Von einer Kirche 610 Jahre	Von einer Kirche 610 Jahre	Von einer Burgruine gegen 600 J.	Von einem Kirchthurm 440 Jahre
Wasser	3,53	4,68	0,96	2,53	0,94	2,23	0,90
Sand	59,14	56,97	59,95	67,90	64,80	26,03	64,97
Thon	3,49	2,51	5,17	5,98	5,13	6,00	3,89
Lösliche Kieselsäure . .	1,24	1,65	1,29	1,93	1,44	5,07	2,41
Kohlensäure	12,80	13,59	12,60	8,78	12,30	26,18	11,40
Kalk	15,58	16,15	15,97	10,41	13,40	21,23	13,77
Magnesia	0,26	0,68	0,27	Spuren	0,13	6,78	0,24
Eisenoxyd und Thonerde .	2,68	2,61	2,64	1,99	2,10	6,73	1,95
Alkalien, Spuren von Schwefelsäure, Phosphorsäure u. dgl. . .	1,28	1,16	1,33	0,48	—	—	0,47
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,30	100,25	100,00
Kohlensäure, aus Kalk und Magnesia gerechnet . .	12,34	13,43	12,69	8,19	10,67	24,14	11,08

Der Gehalt an löslicher Kieselsäure ist demnach gering. Donath glaubt, dass reiner Quarzsand durch Aetzkalk auch nach sehr langer Zeit keine chemische Veränderung unter Bildung von Kalksilicat und demnach keine Ueberführung in lösliche Kieselsäure erfährt. Man hat bisher auch die Anschauung gehabt, dass die in einem Luftmörtel enthaltenen Mengen von löslicher Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd von den Verunreinigungen des zum Brennen verwendeten Kalksteines an Sand und Thon herrühren, welche durch das Brennen theilweise aufgeschlossen werden; allein dies ist durchaus nicht der Fall; dieselben rühren zweifel-

los, wenigstens was die Kieselsäure betrifft, zum Theil und wahrscheinlich zum grösseren Theil von der mineralogisch-chemischen Beschaffenheit des zur Mörtelbereitung verwendeten Bausandes her, den man gemeiniglich als Quarzsand betrachtet, der es aber nicht ist.

Qualitätsprüfung von Kalk wird kurz besprochen; da dieselbe noch sehr unsicher ist, so wird eine Commission zur weiteren Bearbeitung der Frage gewählt (Thonzg. 1895, 230).

Mauern bei Kälte in Norwegen (Thonzg. 1895, 320). — Nach L. Tetmajer (Schweiz. Bauzg. 1895) sind bei Erstellung von Mauerwerk bei niedrigen Temperaturen absaugende, frostfeste Steine und hydraulische Mörtel, bereitet in kleinen Portionen unter Anwendung vorgewärmten Sandes und Anmachwassers, zu verwenden. Bei Temperaturen bis zu —10° genügt ein kräftiger hydraulischer Kalk; Mischungsverhältniss von Kalk zu Sand 1 : 2 bis 1 : 3 in Volumentheilen; Menge des Anmachwassers möglichst gering; Mörtelconsistenz eben noch streich- und wurfgerecht. Bei Temperaturen unter —10° (in Winterszeiten bei starken Nachtfrösten) ist als Bindemittel ein besonders fein gemahlener, möglichst rasch bindender Portland- oder Schlackencement zu verwenden. Unter sonst gleichen Verhältnissen gebührt dem Portlandcement der Vorzug. Bei Vermauerung von nicht absaugenden Steinen (Bruchsteine) bez. bei Ausführung einer Betonage bei niedrigen Temperaturen sind nur frostfeste Steine bez. frostfeste Füllstoffe und Cement als Bindemittel anzuwenden. Dem zu diesem Zwecke besonders fein zu mahlenden Portlandcement gebührt vor dem Schlacken- und Romancement der Vorzug. Mischungsverhältniss des Mörtels 1 : $2^1/_2$ bis 3 in Vol.-Th.; Zusammensetzung des Betons 1 : 2 : 4 bis 1 : 2 : 6. Menge des Anmachwassers möglichst gering; Consistenz des Mörtels streich- und wurfgerecht; Consistenz des Betons: stampfgerecht, Sand und Anmachwasser sind vorzuwärmen (40 bis 60°); das Stein- und Kieselmaterial muss eis- und schneefrei sein; die Mörtel- und Betonbereitung hat in kleinen Portionen zu erfolgen. Zuschläge zur Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers zur Beschleunigung des Erhärtungsprocesses des Bindemittels sind bei Temperaturen bis etwa —10° überflüssig. Bei Temperaturen unter —10° (in Winterszeiten bei starken Nachtfrösten) können als Zuschläge das Kochsalz, das Alaun, die Soda, der Aetzkalk (zerkleinert) oder Combinationen dieser Zuschläge verwendet werden; die Menge der Zuschläge bestimmt Fall für Fall die herrschende Lufttemperatur; sie werden entweder dem Bindemittel oder dem Anmachwasser zugesetzt. Ueber Nacht ist frisch erstelltes Mauerwerk, sowie der Beton sorgfältig abzudecken und vorhandene Verschalungen am Beton zu belassen. Im Innern von Bauwerken ist das Aufstellen von Kokskörben empfehlenswerth.

Elasticität von Beton bespricht C. Bach (Z. Ingen. 1895, 489).

Schwemmsteinindustrie. Nach F. Fuchs (Thonzg. 1895, 486) findet sich der Bimssand besonders in der Gegend von Coblenz bis Andernach zu beiden Ufern des Rheins, im sog. Neuwieder Becken, in Schichten von einer Mächtigkeit bis zu 7 m, doch gibt es auch auf den

das Becken umgrenzenden Höhen beträchtliche Lager von Bimssand, welche hier die Form des unter ihnen liegenden Gebirges annehmen und so den Beweis liefern, dass das Gebirge erst nach der Ablagerung des Bimssandes sich gehoben hat. Von sandiger Beschaffenheit sind die in den Bimssand eingelagerten festeren Schichten, welche den Namen Brück führen. Die Brück durchzieht die Bimssandlager in ihrer ganzen Ausdehnung in einer Mächtigkeit von 4 bis 5 cm, sie ist so feinkörnig, dass man auf den blossen Augenschein hin meinen könnte, Quarzsand vor sich zu haben; Lupe und Analyse beweisen jedoch, dass wir es hier ebenfalls mit Bimsstein zu thun haben, nur in sehr viel feinerer Vertheilung. Die nachstehenden Analysen sind ausgeführt an Bimssand und Brück, die, beide an derselben Stelle, vom Westabhang des Westerwaldes bei Bendorf entnommen sind.

	Bimssand	Brück
SiO_2	56,41	57,85
Al_2O_3	22,99	17,58
Fe_2O_3	1,16	4,45
Mn_3O_4	0,38	1,26
CaO	1,67	1,54
MgO	0,80	1,12
$K_2O + Na_2O$	13,05	11,75
Glühverlust	3,82	4,70

Der Bimssand wird, ohne dass ein Sieben erforderlich wäre, mit Kalkmilch übergossen, gründlich durchgemengt, und die feuchte Masse, ganz ähnlich wie Ziegelsteine, in Formen gestrichen. Die fertigen Steine werden auf hölzerne Gerüste gebracht und bleiben da so lange liegen, bis der Kalk an der Oberfläche gut abgebunden hat, d. h. in kohlensauren Kalk umgewandelt ist. Der Kalkgehalt der fertigen Steine beträgt 6 bis 8 Proc.

Wetterbeständige Steine und Anstriche der Industriewerke Landsberg (D. R. P. Nr. 80262). Einer 25- bis 30grädigen Magnesiumchloridlösung wird soviel Bleiacetat zugesetzt, dass alles Magnesiumchlorid zersetzt wird. Darauf erfolgt ein Zusatz von gebranntem Magnesit, wodurch die Bildung von Bleihydrat erzielt wird, welches ein gut erhärtendes Mittel für die Steincomposition abgibt, welcher noch Füllstoffe, z. B. Kies, Cement, Thon, Cellulose u. s. w. einverleibt werden können. Um die Masse gegen die Einwirkung von Feuchtigkeit widerstandsfähig zu machen, wird der Magnesiumchloridlösung mit Alkali versetztes Bitumen beigemischt.

Zur Herstellung von Formsteinen aus Tuffsteinabfällen, gebranntem Thon und Kalk werden nach S. Neffgen (D. R. P. Nr. 80062) die innig gemischten Rohstoffe nach dem Verformen in geschlossene Behälter gebracht und etwa 5 Tage lang einer constanten Hitze von unter 100° ausgesetzt. Sollen diese Formsteine auch als Backofensteine Verwendung finden, so werden dieselben noch nachträglich einige Zeit lang an der Luft liegen gelassen und schliesslich in einem Behälter der Einwirkung trockener Hitze von über 100° unterworfen.

Glanzstuckmehl nach M. Hoeft und E. Weckwarth (D. R. P. Nr. 80 326). Eiweisshaltige Stoffe werden entweder in trockenem Zustande und in feiner Vertheilung mit Gyps oder Kalk oder einem Gemenge beider fein vermahlen, oder sie werden in wässeriger oder alkalischer Lösung mit Kalkbrei versetzt, worauf die Mischung getrocknet und sorgfältig vermahlen wird, um mit Gyps vermengt, zur Herstellung der Kunststeinmasse zu dienen.

Zum Färben und Marmoriren von porösem Kalkstein werden nach P. A. Moreau (D. R. P. Nr. 82 451) die Gegenstände, nachdem sie an verschiedenen Stellen in der üblichen Weise mit reservirenden Mitteln abgedeckt sind, nach einander in mehrere färbende Metallsalzlösungen getaucht; schliesslich wird die überflüssige Farblösung durch Eintauchen des gefärbten Steines oder Gegenstandes in Wasser, welches zweckmässig warm ist, ausgespült.

Zur Herstellung von künstlichem Sandstein wird nach J. Pfeiffer (D. R. P. Nr. 82 785) der für die jedesmalige nächste Mörtelbereitung erforderliche gebrannte Kalk im unteren Theil eines Druckkessels aufgeschichtet, in welchem sich auch die in Kunstsandstein überzuführenden Gegenstände, welche aus plastischem Mörtel gefertigt werden, befinden. Durch Zuleiten von Wasser wird der Kalk abgelöscht, wodurch zu gleicher Zeit durch die dabei entstehende höhere Temperatur und die Spannung der Wasserdämpfe im Innern des Kessels die in Gerüsten liegenden Formstücke in festes Gestein verwandelt werden.

Herstellung von Gypsgegenständen nach Gebr. Sachsenberg (D. R. P. Nr. 84 339). Das Verfahren eignet sich besonders für die Herstellung von Gypsformen. Dem Gyps wird eine geringe Menge Schlempe (Melasse- oder Kartoffelschlempe) hinzugesetzt. Dadurch wird sein Erstarren verzögert und ein leichteres Herstellen der Gypsformen ermöglicht. Ausserdem haben dieselben den Vorzug, dass sich die Formstücke leicht aus der Form herauslösen lassen.

Um Gypsgegenstände politurfähig zu machen, wird nach R. Völker (D. R. P. Nr. 80 650) dem Gyps oder der Gypsmasse entweder Graphit, oder Talk oder eine Mischung dieser beiden Stoffe zugesetzt, wodurch nach dem Giessen und Trocknen der Masse durch einfaches Abreiben mittels des Polirwerkzeuges Hochglanz erzeugt werden kann.

Hohltafeln aus Gyps von A. Bruckner (D. R. P. Nr. 78 867) und L. Grundmann (D. R. P. Nr. 78 768).

Zur Herstellung von Verblendplatten aus Gyps wird nach A. Hübscher (D. R. P. Nr. 78 847) Gyps mit oder ohne Farbstoffzusatz entweder mit einem Mal oder in mehreren Theilen in eine Form mit platten Flächen eingebracht und vor dem Erstarren einem starken Drucke ausgesetzt.

Zur Herstellung marmor- oder granitartiger, oder sonstwie gemusterter, polirter Oberflächen auf Unterlagen aller Art werden nach L. H. Clausen (D. R. P. Nr. 79 440) auf

blanke Metallplatten oder auf Platten mit bemalter oder auch mit Bronze bestreuter Oberfläche nach Erhitzung derselben vorbereitete, mit Wasserfarbe durchsetzte geschmolzene, bituminöse Massen (Gemenge von Harz, Sand und Kalk oder Gyps) aufgetragen. Während des Erstarrens der Masse wird künstliche Gesteinmasse aufgegossen oder Holz, Schiefer, Cement, Textilfaser, Pappe oder dergl. aufgelegt, worauf durch schnelles Erkalten die gewonnenen Platten oder Formstücke abgelöst werden.

Kunststein. Nach H. Hauenschild (D. R. P. Nr. 83321) wird das zu Sandkorngrösse oder Staub zerkleinerte Kalkcarbonat mit Kalkhydrat vermischt, zu Steinen gepresst und sodann in verschlossenen Gefässen erhitzt. Zur Beschleunigung des Carbonisirungsprocesses wird zweckmässig ein Zusatz von kohlensaurem Ammon gegeben.

Verbundrohre von G. A. Wayhs (D. R. P. Nr. 82440) bestehen aus einem die innere Wandfläche bildenden Asphaltrohre, auf das eine Cementmörtelmischung aufgetragen ist. Es wird hierbei ein fertiges Asphaltrohr als Kern benutzt und auf dieses die Cementumhüllung aufgetragen. Dem Asphalt wie dem Cement können andere Stoffe, wie Sand, Gyps beigemischt werden. Auch kann sowohl das Asphaltrohr als auch die Cementrohrumhüllung zur Erhöhung der Festigkeit mit Drahteinlagen versehen werden.

Künstlicher Asphalt von A. Hannemann (D. R. P. Nr. 83550). Stein- oder Braunkohlenpech, die Rückstände der Petroleum- oder Harzdestillation, werden vor oder nach dem Erhitzen mit Schwefel mit Chlorkalk bei Schmelztemperatur des Peches behandelt. Das erhaltene Product wird gemahlen, mit irgend einem Füllmaterial vermischt und nochmals erhitzt.

Künstlicher Asphalt von C. Jost (D. R. P. Nr. 83096). Das sog. Schweröl des amerikanischen oder russischen Petroleums wird mit gemahlenem Graphit und Schiefer vermischt und das erhaltene Product mit der erforderlichen Menge Asphaltmehl und Füllmitteln unterrührt.

VII. Gruppe.

Nahrungs- und Genussmittel.

Mehl und Brot.

Maschinen zur Verarbeitung von Teig nach J. F. Schroeter (D.R.P.Nr. 80 736), — J. Giering (D.R.P. Nr. 79 367), — P. Küpper (D. R. P. Nr. 80 143), — C. A. Jörden (D. R. P. Nr. 79 705), — J. W. Pohl (D. R. P. Nr. 80 883), — H. Bertram (D. R. P. Nr. 80 723 u. 82 852), — O. Klingert (D. R. P. Nr. 83 051 u. 83 052), — M. Ketterer (D. R. P. Nr. 82 088), — Borbecker Maschinenfabrik (D. R. P. Nr. 82 119) und V. Mabille (D.R.P. Nr. 82 292).

Backofen. Nach C. Th. Seidel (D.R.P. Nr. 79 137) werden die Feuergase, nachdem sie den Backraum *f* (Fig. 134) von unten und oben bestrichen haben, nochmals nach unten und dann zur Seite unter dem Backraum hin nach vorn geleitet, und treten dann nach dem Schornstein oder zur Heizung eines zweiten Backraumes *g* über. Der Backraum *f* kann durch entsprechende Stellung von Schiebern *k d e* gleichzeitig oder getrennt mit Unter- und Oberhitze gespeist werden.

Fig. 134.

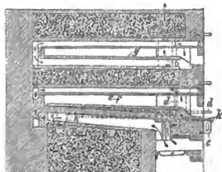
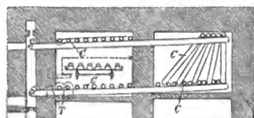


Fig. 135.



Backofen von P. Pfleiderer (D. R. P. Nr. 82 033). Neben den gewöhnlichen die Hitze zuführenden Perkins-Heizrohren *S* (Fig. 135) eines Ofens sind besondere beiderseitig geschlossene Wärmevertheilungs- oder Aufspeicherrohre *C* in reihenweiser Anordnung angebracht, um die in unregelmässigen Strömen oder Strahlungen zugeführte Hitze im Back-

raum rasch zu vertheilen, auszugleichen und aufzuspeichern. Einzelne Rohre $S\,C$ durchdringen die als gute Wärmeleiter wirkenden Metallblöcke T, wodurch ein besserer Wärmeaustausch zwischen den einzelnen Rohren erzielt werden soll.

Transportabler Backofen von E. V. Sjöholm (D. R. P. Nr. 82494); — ausziehbare Herde der Borbecker Maschinenfabrik (D.R.P. Nr. 81271); — Backherd mit Backplatte von O. Schulze (D. R. P. Nr. 83057).

Zur mikroskopischen Mehluntersuchung werden nach E. Vinassa (Z. Nahrung. 1895, 53) 2 g der Probe mit 5 cc concentrirter Salzsäure in einer Porzellanschale zu einem Brei fein zerrieben, so dass keine Klümpchen entstehen, und langsam 100 cc Wasser unter beständigem Umrühren zugefügt, das Pistill sorgfältig mittels Spritzflasche gereinigt und 10 Minuten kochen gelassen. Nach dem Erkalten wird der Schaleninhalt in hohe Cylinder gespült und absetzen gelassen oder geschleudert. Hierauf wird die fast klare Flüssigkeit sorgfältigst abgegossen, der Rückstand genau neutralisirt, ein etwaiger Alkaliüberschuss mit etwas Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Da die Salzsäure die spätere Färbung verhindert, thut man gut, einen kleinen Alkaliüberschuss zuzusetzen und ihn mit Essigsäure zu neutralisiren. Hierauf füllt man den Cylinder mit einer verdünnten, zur Handwärme erwärmten Lösung von Solidgrün in destillirtem Wasser etwa $^1/_2$ bis 1 Proc. zu und schleudert wieder, giesst ab und spült den Rückstand auf ein Filter. Den Filterrückstand übergiesst man auf dem Filter mit einer verdünnten warmen Lösung (1proc.) von Deltapurpurin und wäscht leicht mit destillirtem Wasser aus. Der Rückstand wird endlich in einem Achatmörser fein zerrieben und gut gemischt. Unter dem Mikroskop betrachtet finden sich nun alle verholzten oder verdickten Zellwände grün gefärbt, während die Stärkezellhäute roth erscheinen.

Mehluntersuchungen von S. Cerkez (Z. angew. 1895, 662) ergaben:

Feinheitsnummer des Mehles nach dem Oelgehalt bestimmt	Wasser bei 105° Proc.	Oel nach Soxhlet's Verfahren Proc.	Asche Proc.	Backfähigkeit mit Hilfe des Farinometers Kunis	Kleber durch Waschen Proc.	Cellulose Proc.
Nr. 0	11,773	0,843	0,394	25,7°	15,30	—
„ 1	11,637	1,003	0,463	31,3°	16,74	—
„ 2	11,596	1,104	0,515	34,5°	16,97	—
„ 3	11,319	1,195	0,586	32,5°	15,16	—
„ 4	11,303	1,340	0,767	39,2°	16,34	—
„ 5	11,291	1,527	1,090	33,3°	12,29	—
„ 6	11,200	1,727	1,448	34,0°	11,50	—
„ 7	11,040	2,068	1,560	34,6°	9.80	—
„ 8	10,777	2,864	1,613	44,7°	7,00	20,63

Je geringwerthiger eine Mehlart ist, um so mehr Oel enthält sie.

Zur Werthbestimmung von Weizenmehl wollen M. Dennstedt und Voigländer (Forsch. Lebensm. 1895) den Stärkegehalt zu Grunde legen, welcher mit Jod colorimetrisch bestimmt werden soll.

Nachweis von Mutterkorn in Mehl und Brot. M. Gruber (Arch. Hygiene 24, 228) bespricht die verschiedenen vorgeschlagenen Farbenreactionen, welche zum Nachweis von Mutterkorn im Brot aber alle unbrauchbar sind. Er empfiehlt folgende mikroskopische Prüfung. Er vertheilt einige Milligramm des Mehles (oder Brotkrümelchen) in einigen Tropfen Wasser auf dem Objectträger, legt ein Deckglas auf und erhitzt über der Flamme bis zum Aufkochen. Alsbald ist die Stärke genügend verquollen, um eine ungestörte Betrachtung der Formelemente zu gestatten. Sollte sich zeigen, dass die Verquellung noch nicht weit genug gegangen ist, was vorkommen kann, wenn man einmal eine etwas grössere Menge Mehl genommen hat, so lässt man am Rande des Deckglases noch ein paar Tropfen Wasser zutreten und kocht zum zweiten Mal auf. Die Trümmer des Mutterkorns sind so charakteristisch gebaut, dass sie mit keinem anderen Gebilde, welches sich im Roggenmehle befindet, verwechselt werden können und in verkleistertem Mehl mit Leichtigkeit von Jedem, der in mikroskopischer Beobachtung einigermaassen geübt ist und sich das Bild des Mutterkorngewebes eingeprägt hat, gefunden werden müssen. Bei geringem Mutterkorngehalte des Mehles kommt man am schnellsten und sichersten zum Ziele, wenn man das Präparat zunächst bei 100- bis 120facher Vergrösserung durchmustert. Die Mutterkorntheilchen fallen bei dieser geringen Vergrösserung durch ihre starke Lichtbrechung in Folge ihres Fettgehaltes, durch ihre Färbung (dunkelviolett bei den Rindentheilen, grünlichgelb bei den Marktheilen) und durch ihren eigenthümlichen, gekerbten Contur auf. Findet man derartig aussehende verdächtige Theilchen, so untersucht man sie dann bei etwa 300- bis 400facher Vergrösserung genauer und überzeugt sich nun, ob die vorläufige Diagnose richtig war. Je besser man sich auf diese Untersuchungsweise eingeübt hat, um so seltener wird man finden, dass man sich geirrt habe. Durch die Beobachtung mit der stärkeren Linse wird jeder Zweifel beseitigt, das Scheinparenchym des Sclerotiums mit seinen dicht aneinander gelagerten, verschlungenen, mit einander verwachsenen, mit Fett erfüllten Hyphen ist unverkennbar. Wenn irgend erheblichere Mutterkornmengen im Mehle vorhanden sind, finden sich diese Trümmer in jedem solchen Präparate vor und die Untersuchung ist in wenigen Minuten beendet, insbesondere, wenn man dabei einen beweglichen Objecttisch benutzt.

Mais, ein Verfälschungsmittel des Hafermehles. Bei der mikroskopischen Untersuchung des Hafermehles fand J. White (Anal. 1895, 30) körnige Bestandtheile von anderer Beschaffenheit wie die des Hafermehles, deren nähere Prüfung zeigte, dass sie von Mais herrührten. Zum Nachweise desselben in Hafermehl wird eine kleine Probe des gut gemischten Mehles mit etwas Wasser verrieben, eine kleine

Menge auf einen Objectträger gebracht und im polarisirten Lichte untersucht. Das von den Hafermehltheilchen herrührende Kreuz ist kleiner und nicht so gut charakterisirt, wie das von dem Mais herrührende, und es ist auch einem weniger Geübten bald möglich, zwischen beiden mit Sicherheit zu unterscheiden.

Brotgährung. A. Wolfin (Arch. Hygiene 21, 268) findet in 1 g Sauerteig 78 Millionen Hefezellen. Er beschreibt eingehend die in Frage kommenden Spaltpilze und zeigt, dass man drei verschiedene Arten von Teiggährung unterscheiden müsse: 1. Die reine Hefegährung, wie sie bei der Weissbrotbereitung aus Mehl und Presshefe fast in voller Reinheit durchgeführt wird. 2. Die reine Spaltpilzgährung durch Bacillus levans, wie sie in den Gegenden üblich ist, wo noch Mehl und Wasser allein der Gährung überlassen werden (Schrotbrotbereitung in vielen Theilen Norddeutschlands) und 3. die combinirte Gährung durch Saccharomyces minor und Bacillus levans, wie sie bei der üblichen Schwarzbrotbereitung mit Sauerteig eingeleitet wird. Ob hierbei die Lockerung des Teiges mehr durch die Hefe oder mehr durch Bacillus levans bedingt wird, ist noch unentschieden.

Einfluss der menschlichen Verdauungssäfte auf altbackenes und frisches Brot untersuchte E. Jungmann (Arch. Hygiene 24, 109). Dabei ist es nicht gelungen, in dem Verhalten des frischen und altbackenen Brotes zu den Verdauungssäften: Speichel, Salzsäure und Pepsin einen sehr auffallenden Unterschied zu finden. Und doch reagiren viele Menschen ganz verschieden gegen altes und frisches Brot. Vermuthlich ist die Erklärung sehr einfach und liegt rein im mechanischen Moment. Frisches Brot kann rascher, d. h. nach kurzem Kauen geschluckt werden; es bildet dann feste Klumpen, die, wenn sie auch ziemlich schnell Salzsäure annehmen und vielleicht in der gleichen Zeit ähnlich viel Pepton bilden wie altbackenes Brot, dennoch bis zur Lösung mechanisch die Magenwände reizen — gerade wie halbgare Kartoffeln u. dgl. Menschen mit wenig empfindlichem Magen leiden darunter gar nicht — andere empfinden Druckgefühl, andere werden stark belästigt, bis Erbrechen folgt, wieder andere bekommen sogar Magenkrämpfe. Isst man aber sorgsam Bissen für Bissen, so kann selbst ganz frisches Brot nicht im geringsten schädlich sein.

Verschimmeln des Brotes. Nach E. Welte (Arch. Hygiene 24, 84) verliert Brot beim Verschimmeln in 14 Tagen 42 bis 54 Proc. Trockensubstanz. Er gelangt zu folgenden Ergebnissen: 1. Das Verschimmeln des Brotes ist immer auf eine Infection von aussen zurückzuführen; die im Mehl und Sauerteig vorhandenen Schimmelpilze gehen beim Backen zu Grunde. — 2. Penicilium glaucum, Aspergillus nidulans greifen das Eiweissmolecül des Brotes an und verwandeln es in im Wasser leicht lösliche Stickstoffverbindungen, ohne jedoch den Stickstoff des Brotes quantitativ zu verändern. Die Kohlenhydrate erleiden durch das Verschimmeln eine erhebliche Einbusse und werden grossentheils in Kohlensäure übergeführt, woraus ein bedeutender Verlust des Brotes

an Trockensubstanz und Nährwerth resultirt. — 3. Die untersuchten 3 Schimmelarten verursachten weder durch ihre Stoffwechselproducte noch durch ihre Sporen vom Verdauungskanal aus toxische Wirkung, machen aber wegen der widerlichen Geruchs- und Geschmacksveränderung die Brote unappetitlich und schwer geniessbar.

Brotuntersuchung. K. B. Lehmann (Arch. Hygiene 21, 215) untersuchte die Porosität und Wasseraufnahme des Brotes. Das nach dem Gelinck'schen Verfahren aus decorticirtem unvermahlenen Getreide hergestellte Brot steht in seiner Ausnützung noch unter schlechtem Commissbrot.

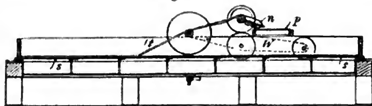
Schwarzbrot. Nach J. Chappuis (C. r. 120, 933) veranlasst eine Diastase im Teig eine Gährung, verwandelt im Ofen die Stärke in Dextrin und Glucose, verändert auch den Kleber, so dass das Brot sauer und dunkelfarbig wird. Diese Wirkung der Diastase, welche sich hauptsächlich im Samentegument und im Keim, daher in den geringeren Mehlsorten findet, lässt sich durch Wasserstoffsuperoxyd beseitigen, so dass man durch einen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd auch aus geringeren Mehlsorten weisses Brot erzeugen kann.

Nach L. Boutroux (das. S. 934) kann vollkommen getrockneter Kleber das Brot dunkel färben, ebenso Kleie, wenn sie bei Gegenwart von Wasser der Luft ausgesetzt ist. Aber weder Kleber, noch Kleie kann durch Gährung die Farbe des Brotes beeinflussen; Sauerteig übt keinen schädlichen Einfluss, sondern er schützt das Brot vor dem Dunkelwerden.

Stärke.

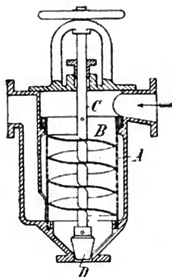
Stärkeschlämmrinne von J. Hundhausen (D. R. P. Nr. 80 922) besteht aus einem offenen Rinnenkasten, dessen unterer Theil durch einen Siebboden *s* (Fig. 136) mit darüber gelagertem Filtrirtuche abgeschlossen ist, so dass bei Absaugung der Luft aus dem abgeschlossenen Theil eine die Sedimentation fördernde Filtration und schliesslich ein die Trocknung vorbereitendes Entwässern der Sedimente stattfindet. Nach Beendigung des Schlämmprocesses wird die Stärkemasse durch fortgesetztes Saugen vollständig abgenutscht und darauf ein Aushebemechanismus bethätigt. Dieser besteht aus einem auf Zahnrädern in Zahnschienen laufenden Wagen *W*, welcher bei Vorwärtsbewegung ein über dem Filtertuche liegendes Tuch *t* sammt der Stärkemasse hebt; dieselbe wird dabei unter Aufwickelung des Tuches durch ein Abstreich- und Transportblech *n* an ein den Haupttransporteur beschickendes Transportband *p* abgegeben.

Fig. 136.



Der Apparat zur Absonderung von Pülpe u. dgl. von A. Müller (D. R. P. Nr. 80 305) besteht aus einem stehenden Siebcylinder *A* (Fig. 137) aus fein gelochtem Stahlblech, in welchem eine Spirale *B* drehbar um eine Spindel *C* so eingesetzt ist, dass die bei der Einströmung von Saft langsam sich drehende Spirale dicht an der glatten Innenfläche des Siebcylinders streift und so eine Ansammlung von Sinkstoffen verhindert. Wird die Spirale fest mit der nicht drehbar angeordneten Spindel verbunden, so entsteht um die Achse eine Wirbelbewegung der einströmenden Flüssigkeit. Hierbei streben die specifisch dichteren Sinkstoffe längs der Flüssigkeitsachse nach der Bodenmitte des unten verschlossenen Cylinders, von wo sie durch Anheben der Spindel *C* und des mit ihr verbundenen Ventils *D* in ein untergestelltes Gefäss abgelassen werden.

Fig. 137.



Weizenstärkefabrikation. Nach J. Brösler (Dingl. 295, 21) wurde etwa Mitte dieses Jahrhunderts das saure Verfahren durch das süsse verdrängt und seit einigen Jahren ist letzteres vielfach durch die Verarbeitung von Mehl ersetzt. Die besten Mehlsorten in Bezug auf deren Backfähigkeit sind jene, deren Kleber die grösste Menge Wassers aufzunehmen vermag, und es besteht eine gewisse Beziehung zwischen der Aufnahmsfähigkeit des Klebers für Wasser und der Beschaffenheit des Mehles bezüglich seiner Conservirung; je geringer die Aufnahmsfähigkeit des Klebers für Wasser, um so grösser ist der Säuregrad des Mehles. Die grössere oder geringere Backfähigkeit eines Mehles entscheidet auch für die höhere oder geringere Eignung des Mehles für die Zwecke der Stärkefabrikation. Je mehr Wasser in der Stärkefabrik gebraucht wird, um den für die Extractionsarbeit geeigneten Teig herzustellen, desto besser ist das Mehl, desto mehr Kleber enthält dasselbe. Die Aufnahmsfähigkeit der guten, gut conservirten Brotmehle für Wasser schwankt zwischen 40 und 60 Proc. und der Klebergehalt schwankt zwischen 9 und 13 Proc. Mehle derselben Herkunft sogar zeigen einen nach den verschiedenen Jahren verschiedenen Gehalt an Kleber. — Um sich über die Güte bez. über den Werth einer sonst gesunden Mehlsorte für die Stärkefabrikation zu orientiren, und zwar in raschester Weise, genügt es, eine Kleberbestimmung vorzunehmen. Am besten nimmt man dieselbe so vor, dass von 50 oder 100 g des betreffenden Mehles in vorsichtiger Weise ein steifer Teig hergestellt und derselbe unter Wasserzufluss über einem feinen Siebe und unter sanftem Drücken in der Hand ausgewaschen wird. Es bleibt reiner Kleber zurück, der gewogen wird, und von dem gefundenen Gewichte werden 30 Proc. als trockener Kleber angenommen. Ein nachheriges Trocknen und Wägen dieses Klebers

ergibt die nöthige Correctur, während für die rasche Beurtheilung des Mehles das berechnete Gewicht auch genügt. — Die aus den Brotmehlen erzeugte Stärke und der Kleber können bei gut geleiteter Fabrikation ganz ausgezeichnete sein. Sie sind unbedingt reiner als jene aus Weizen hergestellten Producte, weil der Weizen vor der Vermahlung in ungleich besserer und vollkommener Weise gereinigt wurde, als es in einer Weizenstärkefabrik möglich wäre, und dann weil Kleie und die ganz schwarzen Mehle fast gänzlich aus dem zur Verarbeitung gelangenden Mehle entfernt worden sind. Der erzeugte Kleber ist ganz frei von Hülsen und zeigt ebenfalls viel schönere Farben als der direct aus Weizen hergestellte Kleber. — Es wäre allerdings noch festzustellen, ob der direct aus Weizen hergestellte Kleber genau dieselbe Zusammensetzung hat, als der aus Mehl erzeugte. — Bekanntlich gelingt es nicht, den aus dem Mehle (oder auch aus Weizen) hergestellten Kleber weder in frischem Zustande, noch auch in getrocknetem Zustande gut zu verwerthen. Alle Versuche, denselben in irgend einer Form allein oder mit Mehl vermischt als Nahrungsmittel zu verwerthen, sind misslungen. Die geringen Mengen frisch getrockneten Klebers zur Erzeugung eines Brotes für Diabetiker, welche jährlich verbraucht werden, können gar nicht in Betracht kommen. Zudem ist es auch sehr schwer, den frisch gewonnenen feuchten Kleber in rascher Weise so zu trocknen, dass er nicht, wenn auch nur zu einem kleinen Theile, der Gährung unterliegt. Es gelingt dies nur mit kleinen Mengen. Es gäbe wohl Mittel und Wege, um dieses Ziel zu erreichen, aber die hierzu aufgewendeten Kosten stünden in keinem Verhältniss zu den erzielbaren Preisen für das erzeugte Product. — Bis jetzt wird der in den Stärkefabriken gewonnene Kleber einem Gährungprocesse unterworfen; nach Verlauf desselben hat der Kleber seine zähe Beschaffenheit verloren, er ist mehr oder weniger dickflüssig geworden und man bringt ihn in diesem Zustande auf Metallbleche (zumeist Zinkbleche), wo er in einer Höhe von 2 bis 3 mm aufgetragen und getrocknet wird. Nach dem Trocknen bildet der Kleber dünne Blätter, die je nach der aufgetragenen Dicke durchscheinend bis undurchsichtig sind. Damit der Kleber nicht nach dem Trocknen an den Blechen haften bleibe, werden dieselben, bevor man den Kleber aufstreicht, mit einer ganz schwachen Fett- oder Oelschicht überzogen. Dieser so behandelte und getrocknete Kleber kommt in den Handel als „Kleberextract“ und wird als Klebmittel insbesondere in der Schuhfabrikation verwendet. — Die Stärkefabrikation, insbesondere bei Verarbeitung von Mehl, wäre eine vortheilhafte, wenn der Kleber nur als Kleberextract in den Handel käme. Es hat sich aber seit ungefähr 15 Jahren eine Methode in der Erzeugung der verschiedensten Klebersorten zu den denkbar verschiedensten Preisen eingebürgert, welche es fast unmöglich macht, den Kleber des Handels zu taxiren. Es werden nämlich dem reinen Kleber, wie er nach der Extraction des Stärkemehles erhalten wird, theils noch vor der Gährung, theils nach vollendeter Gährung die verschiedensten Substanzen beigemischt, um verschiedene Sorten von Kleber zu erzeugen. Es werden billige Mehlsorten, Schwerspath, Gyps,

schlechte Dextrinsorten u. s. w. beigemischt und Producte von mitunter ganz zweifelhaftem Werthe verkauft. Dadurch entstand nach und nach eine Ueberproduction an Kleber und eine Werfung der Preise. Es wäre leicht, diesem Unfug zu steuern, wenn sich die Stärkefabrikanten dahin einigten, dass nur der frisch gewonnene und nach Vergährung getrocknete Kleber in den Handel gebracht werden dürfe.

Maisstärkefabrikation. Nach Brösler (Dingl. 295, 37) zerfällt die in gut eingerichteten Fabriken des Continents befolgte Methode der Maisstärkefabrikation in folgende Operationen: 1) Putzen des Maiskornes; 2) Einweichen des Maiskornes in schwefligsäurehaltigem Wasser bis zum Weichwerden des Kornes; 3) Zerkleinerung des geweichten Kornes auf Schrotwalzen, feiner geriffelten Walzen und endlich Glattwalzen — oder Schroten des geweichten Kornes auf Schrotwalzen und nachheriges Mahlen auf einem Mahlgang (Nassmahlgang mit französischen Steinen — oder endlich Schroten, feines Mahlen auf Walzen und letztes Zerkleinern auf einer Schleudermühle (Desintegrator); 4) Entfernen der Hülsen und Keime aus dem Mahlgute durch Sieben; 5) Einweichen unter 10stündigem Rühren des Mahlgutes in schwefligsaurem Wasser während der Dauer von 24 bis 72 Stunden, je nach der Qualität des Maiskornes; 6) Sieben des aufgeschlossenen Gutes; 7) Verarbeitung der erhaltenen Rohstärkemilch. — Zu 1) ist zu bemerken, dass sämmtlicher Staub und fremde Körper aus dem Mais entfernt werden müssen, um reine Stärke zu erzeugen und um die Zerkleinerungsmaschinen (Walzen oder Mahlgänge) in ihrer Leistungsfähigkeit nicht zu beeinträchtigen. — Zu 2) ist einer der wichtigsten Processe in der Fabrikation; wenn das Einweichen nicht richtig, nämlich bis zum Weichwerden, getrieben wird, so ist die Ausbeute eine mindere, wenn auch von da ab sehr sorgfältig gearbeitet werden sollte. Durch das Einweichen in schwefligsäurehaltigem Wasser wird zugleich ein Aufschliessungs- und Bleichungsprocess eingeleitet; die im Maiskorne mit dem Kleber fest verkittete Stärke wird hier schon zum Theile gelockert und auch etwas gebleicht. — 3) Die Zerkleinerung des geweichten Maiskornes muss eine vollkommene sein, weil die endgültige Aufschliessung der Stärke im Punkte 5 sonst nicht gelingt. Jedoch darf die Zerkleinerung keineswegs in der Weise geübt werden, dass die stark ölhaltigen Keime ganz zerrissen werden, da in diesem Falle die erzeugte Stärke niemals ganz weiss erhalten wird und auch nicht die Stärke ausgebracht werden kann, welche sich mit den zerrissenen Keimen innigst vermischt hat. Es leidet also auch die Ausbeute durch eine zu weitgehende Zerkleinerung. Wenn allmählich zerkleinert wird, so wird der Zweck am vollkommensten erreicht. Am besten eignet sich hierzu eine combinirte Walzenstuhlung, bestehend aus einem Paar grob geriffelter Walzen, dann aus einem Walzenstuhl, bestehend aus zwei Paaren über einander stehender Walzen, von denen die oberen zwei Walzen fein geriffelt, die unteren zwei hingegen glatt sind. Das letzte Walzenpaar quetscht blos und die bis hierher gekommenen Keime des Maiskornes werden auch nicht zerrissen. Damit aber etwa noch bis hierher gelangte

gröbere Körnerstücke zerschlagen werden und damit für das nun folgende Einweichen des Mahlgutes alles in eine möglichst homogene Masse verwandelt werde, lässt man die gequetschte Masse noch die Schleudermühle passiren. — 4) Nachdem Hülsen und Keime hier fast ganz frei von ausbringbarer Stärke sind, so ist es gut, dieselben zu entfernen, damit dieselben nicht unnöthiger Weise von der schwefligen Säure in Operation 5 angegriffen werden und damit die schweflige Säure desto eher das endgültige Aufschliessen des Mahlgutes bewirken könne. Ausserdem wird es besser sein für die Resultate der Verfütterung, wenn Hülsen und Keime jetzt ausgesiebt und gewaschen werden. — 5) Dieses Durcharbeiten des in schwefligsaurem Wasser (von etwa 2 bis 3 Proc. SO_2-Gehalt) eingeweichten Mahlgutes hat bei Beginn des Mahlprocesses seinen Anfang zu nehmen und wird in der Weise fortgeführt, dass das von den Zerkleinerungsapparaten kommende Mahlgut ununterbrochen dem Bottich zugeführt wird, in welchem die vollständige Aufschliessung vor sich geht. Ist der für eine bestimmte Menge des Mahlgutes vorbereitete Bottich gefüllt, so wird das Durcharbeiten, nachdem es etwa zusammengenommen 10 Stunden gedauert hatte, eingestellt und die Masse 1 bis 3 Tage (je nach der Qualität des Maises) der Ruhe überlassen. Das Verhältniss des einzuweichenden Mahlgutes zur Quantität des benöthigten schwefligsauren Wassers wählt man am besten wie 1 : 3, d. h. auf 1 Vol. Mahlgut nimmt man ungefähr 3 Vol. schwefligsaures Wasser. Jedoch kann dieses Verhältniss auch geändert werden, je nach den Erfahrungen, die der Fabrikant mit den ihm zur Verfügung stehenden Maisqualitäten macht. — Wenn in einer herausgenommenen Probe der Säuregeschmack nicht mehr gefunden, sondern eher ein mehliger Geschmack wahrgenommen wird, so ist die Aufschliessung beendigt, die Proteïnstoffe sind gelöst und die Stärke aus dieser innigen Verbindung frei gemacht. Es erübrigt nunmehr, das Stärkemehl gut herauszuwaschen durch sorgfältiges Sieben und die gewonnene Rohstärkemilch zu waschen und zu trocknen. — 6) Um das vollständig aufgeschlossene Gut von Hülsenresten, Keimresten und schleimigen Körpern (Nichtstärke) zu trennen, wird das eingeweichte Mahlgut wieder aufgerührt und einem systematischen Siebprocess unterworfen. Man lässt unter Zufluss von reinem Wasser die aufgeschlossene Masse zuerst durch ein grobes Sieb, entweder Rüttelsieb oder Cylindersieb, dann durch ein feineres Rüttelsieb oder Cylindersieb laufen und von da in die Sammelbottiche für die Rohstärkemilch. Der Cylinder- bez. Siebauswurf wird mit Wasser gewaschen bis zur vollkommen neutralen Reaction und bildet den zweiten Theil des gewonnenen Futters. Der erste Theil wurde durch Sieben des Mahlgutes gewonnen, bevor dasselbe in die Aufschliessungsbottiche gelangt. Zur Bespannung der genannten Siebe nimmt man am besten für das grobe Sieb Messinggewebe Nr. 70 und für das feinere Sieb Messinggewebe Nr. 100. — 7) Die gesiebte Rohstärkemilch wird in grossen Bottichen aufgesammelt und 8 bis 10 Stunden der Ruhe überlassen. Nachdem man nach Ablauf dieser Zeit das überstehende Wasser abgezogen hat, wäscht man wenigstens

noch einmal mit frischem Wasser, rührt auf und lässt die Stärkemilch durch ganz feine Rüttel- oder Cylindersiebe laufen. Diese Siebe bespannt man am besten entweder mit Seidengaze Nr. 18 oder mit Messinggewebe Nr. 140. Aus diesen feinen Sieben gelangt die gereinigte Stärkemilch entweder auf die sog. Rinnen, Fluthen oder Tische, wo die Trennung des gelblichen, grünlichen Glutenstärkeschlammes von der feinen Stärke zu geschehen hat, oder man trennt diese beiden Körper in rascher und sicherer Weise mit Hilfe der Centrifuge. — Der Rinnenbetrieb erfordert eine grosse und unausgesetzte Aufmerksamkeit, wenn die Raffinirung der Stärke gelingen soll, während die Centrifuge in stets sicherer Weise die Stärke von dem Schlamme trennt. Für den Rinnenbetrieb sprechen die Billigkeit desselben und die geringeren Anschaffungskosten, hingegen arbeitet die Centrifuge sicher und rasch. Der von den Rinnen ablaufende Stärkeschlamm enthält fast alles Proteïn des Maiskornes und bildet die Schlempe der Maisstärkefabriken, welche entweder für sich oder mit den Hülsen und Keimen gemischt zur Verfütterung gelangt. Im Allgemeinen erhält man von 100 k verarbeiteten Maises 100 *l* Schlempe. Die Behandlung der Stärke nach der Rinne oder nach der Centrifuge ist fast dieselbe, wie die Behandlung der Weizenstärke.

Reisstärke bespricht L. Hanemann (Chemzg. 1895, 922). Bei Auswahl der Reissorten kommt es besonders auf die Beschaffenheit des Proteïns im Reis an. Als Weichbottiche sind am zweckmässigsten 3 m lange, 1 m breite und entsprechend hohe, aus Eisenblech oder Cement gefertigte starke Kasten. Siebeinlagen sind praktisch. Die Kasten werden erst mit Lauge entsprechend hoch angefüllt, nachher wird der Reis eingeschüttet. Das Rühren geschieht mittels schmaler, durchlöcherter Holzschaufeln, die an der Schneide mit Weissblech beschlagen sind, 2 bis 3 Mal in 6stündigen Pausen, wobei die Vorsicht zu gebrauchen ist, dass man den weichen Reis nicht in die Sieblöcher hineinquetscht. Ein Spülen des fertigen Gutes mit Wasser ist sehr zu empfehlen. Die Stärke der Natronlauge zum Quellen richtet sich nach dem angewandten Fabrikationsverfahren, der Jahreszeit bez. der Temperatur und der Reissorte. Im Allgemeinen verwende man im Winter beim Abziehverfahren eine Lauge, von der 50 cc durch 2,5 cc Schwefelsäure (49 g zum Liter verdünnt) neutralisirt werden. Im Sommer muss die Lauge stärker sein, man gehe aber nicht über 3,5 cc Säure. Beim Centrifugenverfahren sind stärkere Laugen angezeigt, 5 bis 7 cc Säure. Es sollte stets mit möglichst kalter Lauge gearbeitet werden, da sonst leicht Gährung entsteht. Zum Mahlen werden allgemein Gänge mit französischen Steinen verwendet, von denen zwei Gänge, welche das Mahlgut nacheinander durchläuft, vollständig ausreichen. Dieselben haben sich bei nicht zu flachem Mahlen und richtig aufgesetzter und erhaltener Schärfe bewährt, Uhland's Kegelmühlen haben sich bislang nicht eingeführt. Trennung von Kleber und Stärke geschieht durch zwei Verfahren, 1. dem älteren Abziehverfahren, 2. dem neueren Centrifugenverfahren. Keins von beiden

ist für sich allein zu empfehlen, eine Verbindung beider ist das Richtige. Dort allerdings ist das Centrifugenverfahren sehr zu empfehlen, wo ein heisses Klima trotz aller Mühe und Sorgfalt immer wieder Gährung erzeugt und aus diesem Grunde ein Arbeiten mit jedem anderen Verfahren unmöglich macht. Ohne Cylindersiebe ist keine gute Ausbeute zu erzielen. Leider werden dieselben dadurch sehr theuer, dass sie in Folge Einwirkung der Natronlauge bald morsch und unbrauchbar werden. Das beste Bleichmittel für Stärke ist die schweflige Säure; dieselbe zerstört, richtig angewendet, den Farbstoff vollständig. Nach dem Behandeln der Stärke mit dieser Säure muss man aber, um den Uebelstand der schlechten Kleisterbildung zu vermeiden, die Säure durch concentrirte Lösung von Soda, welche die Stärke nicht verkleistert, und überschüssiges Alkali (Natronlauge 5 bis 6 cc Säure auf 50 cc) abstumpfen und nun zum Formen der Stärke schreiten. Bisher wird in sehr wenigen Fabriken gebleicht, man hilft sich damit, dass man die gelbliche Nuance, die übrigens bei Luftstärke sehr beliebt ist, durch Zusatz von Ultramarin verdeckt. Bei richtigem Zusatz des Blau's lässt sich eine sehr schöne weisse Stärke erzielen. Der Zusatz richtet sich, ausser nach der zu färbenden Masse, nach dem verarbeiteten Reise. Siamreis verlangt z. B. ganz erheblich mehr als Rangoon. Alle anderen Sorten Blau (Anilinfarben, Indigo, Berlinerblau, früher sogar Smalte) haben sich nicht bewährt. — Die Ansicht, dass man beim Formen mit Druckluft- oder Nutschapparaten trocknere Stärke bekomme (35 Proc.) als mit Lochkasten, ist falsch. Möglicherweise ist dieser Irrthum dadurch entstanden, dass die aus den Nachtrockenstuben kommende Stärke, welche in der Regel noch etwa 10 Proc. Wasser enthält, als trocken angesehen wurde (35 + 10 = 45). Hunderte von Wasserbestimmungen von Stärke aus Apparaten ergaben im Durchschnitte einen Gehalt von 45 Proc. Wasser. — Das Trocknen der Stärke zerfällt in das Vortrocknen und das Nachtrocknen. Naturgemäss geht der Austrocknungsprocess nur auf der Oberfläche der Stärkeblöcke vor sich. Aus dem Innern des Blockes wird durch die trocken gewordene Aussenstärke fortwährend Flüssigkeit angesogen und weiter verdampft, bis das Innere keine Feuchtigkeit mehr hergibt. Jetzt bleibt die Oberfläche des Blockes trocken, und es bildet sich Schabe, die durch Eintrocknen der in der verdunsteten Flüssigkeit enthaltenen Unreinigkeiten schwach gelblich bis braun gefärbt ist. Schabe von gut gereinigter Stärke muss stets eine helle Farbe haben. Wird das Vortrocknen bei zu grosser Hitze vorgenommen, so bildet sich zu früh Schabe, weil die Feuchtigkeit aus dem Innern nicht so schnell nachgesogen werden kann, als die Oberfläche abtrocknet. Solche Stärkeblöcke haben auf den Bruchflächen ein grünlich speckiges Aussehen und zeigen häufig nach dem Schaben und Trocknen wiederum „gelbe Köpfe“, ein grosser Fehler bei Stärke, der sich auch dann leicht zeigt, wenn die Stärke nicht genügend gereinigt war. Die Temperatur in den Trockenstuben sollte, namentlich gegen das Ende des Vortrocknens, nicht über 45° gehen. Nach dem Vortrocknen darf die Stärke, die je nach dem

Entwässerungsverfahren und der Wirkung der Gypsplatten mit 40 bis 46 Proc. in die Stuben eingesetzt wurde, höchstens 28 bis 30 Proc. haben. Berücksichtigt man, dass das Vortrocknen gleichzeitig eine weitere Reinigung der Stärke ist, und dass ein erheblicher Theil der in der Schabe sich findenden Stoffe aus Aetznatron besteht, so ist es leicht einzusehen, dass die Versuche, das Schaben zu umgehen, auf völliger Unkenntniss der Sachlage beruhen. Das Nachtrocknen erfordert grosse Vorsicht. Der Grund des Reissens ist in dem Schwinden beim Vertrocknen und in der Spannung zu suchen, die dadurch im Blocke entsteht. Werden die Stücke zu rasch vorgetrocknet, oder findet die aufstehende Fläche des Würfels Widerstand beim Zusammenziehen, so reisst der Block. Man soll daher die Stärkeblöcke nicht zu feucht auf die Gypsplatten setzen und sie ab und zu lüften oder wenden. In den nicht zu heissen Trockenstuben muss der Würfel auf einer geraden Fläche stehen, nicht auf Hecken. Bei grösseren Würfeln legt man eine doppelte Lage recht glattes (imitirt Pergament), an den Berührungsflächen mit Talk gut abgeriebenes Papier unter. Da solche Würfel fast ausschliesslich in den Cartons nachgetrocknet werden, lege man auch hier eine doppelte Lage getalktes Papier auf den Boden des Cartons und trockne langsam.

Stärkefabrikation in Nordamerika beschreibt Saare (Z. Spirit. Erg. 1895, 7).

Jodstärke ist nach F. W. Küster (Lieb. Ann. 283, 360) keine chemische Verbindung, sondern eine Lösung von Jod in Stärke. Sog. gelöste Stärke ist eine Emulsion äusserst feiner, durch Wasseraufnahme verflüssigter Stärketropfen in überschüssigem Wasser. — Nach G. Rouvier (C. r. 120, 1179) verhält sich Kartoffelstärke gegen Jod anders als Weizenstärke.

Dextrin, Stärkezucker.

Zur Herstellung krystallisationsfähiger Glucoselösungen aus Kartoffeln verwendet V. C. A. M. Bondonneau (D. R. P. Nr. 84 398) fein geriebene Kartoffeln. Dem Reibsel setzt man dann entweder direct etwas mehr als die zur Entfernung der Alkaliphosphate erforderliche Menge Säure zu, oder aber $^1/_2$ Th. Säure auf 1000 Th. Wasser, und wäscht damit aus, bis alles Vegetationswasser der Kartoffeln verdrängt ist und das Waschwasser keine Spur von Eiweissstoffen mehr zeigt. Die so vorbereitete, aus reiner Cellulose und reinem Stärkemehl bestehende Masse wird nun in einem mit Rührwerk versehenen, durch Dampfschlange heizbaren, beiderseits geschlossenen Apparat der Verzuckerung unterworfen, nachdem man vorher die feuchte oder trockene Masse in einem Mischapparat mit der zur Erzeugung einer breiigen Masse erforderlichen Menge Wasser verrührt hat, welcher man etwa $^2/_3$ oder $^3/_4$ der zur Verzuckerung erforderlichen Säuremenge zugesetzt hat. Die zur Verrührung nicht benutzte Wassermenge bringt man mit dem übrigen Drittel oder Viertel der Säure in den Verzuckerungs-

apparat und lässt, nachdem man die Temperatur der Flüssigkeit in demselben auf etwa 95° gebracht hat, den Inhalt des Mischgefässes unter Umrühren langsam in den Verzuckerungsapparat einfliessen, wobei man die Temperatur constant erhält. Während der ganzen Dauer des Verzuckerungsprocesses, etwa 4 bis 5 Stunden, wird die Masse in Rotation erhalten. Zur Verzuckerung können alle jene Säuren verwendet werden, welche Stärkemehl in Zucker überzuführen vermögen. Die Dauer des Verzuckerungsprocesses hängt ganz von der Menge und Wirkungsfähigkeit der angewendeten Säure ab. Als geeignetstes Mischungsverhältniss wurde gefunden:

Vorbereitete Kartoffeln:

feucht	100 k,	trocken 30 k,
Säure	1 „	„ 1 „
Wasser	25 „	„ 95 „

Der Verzuckerungsprocess ist beendet, sobald eine Probe auf Zusatz von Jod Orangefärbung annimmt; alsdann geht man zur Trennung des Saftes von der Cellulose über. Diese erfolgt durch Filtriren und Auswaschen, und zwar in der Weise, dass man den Saft unter Zusatz von Wasser so langsam durch den Filterboden eines Bottichs hindurchtreten lässt, dass die Cellulose schwebend bleibt. Der von der Filtration herrührende Saft dient zur Fabrikation von sogenanntem krystallinischen Glucosesyrup; er braucht nur saturirt, über Knochenkohle filtrirt und im Vacuum bis zu dem im Handel üblichen Grad concentrirt zu werden.

Raffination von Stärkezucker. Nach S. Hamburger (D. R. P. Nr. 82 575) wird die durch Inversion von Stärke erhaltene Stärkezuckerlösung im Vacuum eingedickt und bei einer Temperatur von 30 bis 35° zur Krystallisation gebracht. Nach erfolgter Krystallisation (in ungefähr 1 bis 2 Tagen) werden die Krystallisationsgefässe entleert und ihr Inhalt möglichst schnell in die Centrifugen gebracht. Diese werden alsdann in Bewegung gesetzt, während gleichzeitig ein erwärmter Luftstrom auf die in den Centrifugen befindlichen Massen geleitet wird, so dass ihre Temperatur nicht erheblich unter 30° sinkt. Der Erfolg der Arbeitsweise ist sofort ersichtlich, indem die Mutterlauge in reichlicher Menge sich vom Krystallkuchen trennt, wodurch dieser in Folge der Abscheidung von Dextrin, Gummiarten, Farbstoffen nicht nur an Reinheit gewinnt, sondern auch bedeutend entfärbt wird. Im Allgemeinen genügt unter dem Einfluss der erwärmten Luft ein Schleudern von ungefähr einviertelstündiger Dauer.

Hydrolytische Spaltungen organischer Stoffe bespricht E. Donath (Z. f. Naturw.; Sonderabdr.), besonders Stärke, Zuckerinversion, Dextrin u. s. w. Er gelangt zu folgenden Schlüssen: 1. Alle solcher Spaltungen fähigen organischen Substanzen enthalten in ihrem Molecül mindestens ein Sauerstoffatom in der anhydrid- oder oxydartigen Bindung (bei den Substanzen, die einen eigentlichen Abbau erfahren, Stärke, Proteïnsubstanzen, sind mehrere solcher Sauerstoffatome vor-

handen). Dieses hat das Bestreben, in die mit bedeutend grösserer Wärmeentwickelung verbundene Hydroxylbindung überzugehen. — 2. Die die Spaltung veranlassenden Substanzen, Säuren, Alkalien sowie Enzyme, sind in ihren Lösungen entweder in hochhydratisirtem Zustande enthalten (die ersteren) oder haben das Bestreben sich zu hydratisiren. — 3. Zwischen dem spaltbaren und dem spaltenden Körper besteht eine, wenn auch sehr geringe Affinität (chemische Spannung), welche event. durch eine Erhöhung der Temperatur unterstützt den (hydratisirten) spaltenden Körper veranlasst, ein Mol. Wasser in einer Art von molecularem status nascens abzutrennen. 4. Das lockerere, nicht als Hydroxyl gebundene Wasserstoffatom desselben veranlasst den verkettenden Sauerstoff der organischen Substanz zur Hydroxylbildung, in Folge deren die Spaltung und eine Art innerer Verbrennung (unter Wärmeentwickelung) erfolgt.

Diastatische Zersetzung der Stärke untersuchte H. Mittelmeier (M. Brauer., gef. einges.). Seine Versuche (vgl. Z. angew. 1895, 553) führen zu folgender Theorie des Stärkeabbaues. Das Stärkemolecül zerfällt durch Einwirkung von Diastase zunächst in 2 Mol. Amylodextrin, d. h. in das mit Jod sich bläuende Dextrin. Diese beiden Moleciüle Amylodextrin sind chemisch verschieden, was sich dadurch äussert, dass die aus dem einen sich ableitenden Dextrine verschieden sind von den correspondirenden Dextrinen des anderen Amylodextrins; ferner zeigt sich die chemische Verschiedenheit dadurch, dass das eine sich verhältnissmässig viel schneller durch diastatische Einwirkung weiter zersetzt als das andere. Während also dieses erst ungefähr bis zur Bildung von rothfärbendem Dextrin gelangt ist, hat das erstere bereits alle Phasen vom ursprünglichen Amylodextrin bis zum Zucker durchlaufen. Die grossen Unterschiede in der Zersetzungsschnelligkeit der verschiedenen Dextrine durch Diastase erklären nun auch in ungezwungener Weise das Auftreten von Zucker bei Anwesenheit von noch hoch molecularisirten Dextrinen. Theoretische Gründe machen es wahrscheinlich, dass die Zahl der chemisch verschiedenen Dextrine eine viel höhere ist als bisher angenommen wurde.

Abbau der Stärke versuchten C. J. Lintner und G. Düll (Ber. deutsch. 1895, 1522) mittels Oxalsäure. Darnach konnten drei Erythrodextrine nachgewiesen werden: Erythrodextrin I $(_{12}H_{20}O_{10})_{18} . H_2O ; [\alpha]^D = 196$, R = etwa 3 Proc. (M). Jodreaction: rothviolett. In Sphärokrystallen abscheidbar. In 60proc. Alkohol ziemlich unlöslich. Vermuthlich identisch mit dem durch Diastasewirkung erhaltenen.

Erythrodextrin IIα $(C_{12}H_{20}O_{10})_9 . H_2O . [\alpha]^D = 194^0$, R = etwa 8 Proc. (M). Jodreaction in verdünnter Lösung rein rothbraun, mit conc. Jodlösung besonders bei Gegenwart von Schwefelsäure rein blau. Zum Eintritt dieser Reaction ist indessen auch eine ziemlich conc. Dextrinlösung erforderlich. In verdünnter Lösung tritt auch mit viel Jod nur die Rothbraunfärbung auf. Der blaue Niederschlag, der sich auf Zusatz

von verdünnter Schwefelsäure und Jodlösung bildet, lässt sich abfiltriren und mit verdünnter Schwefelsäure auswaschen. In wenig Wasser löst er sich mit tiefblauer Farbe, die indessen bald missfarbig wird und allmählich in Rothbraun übergeht. In viel Wasser löst sich der Niederschlag sofort mit bläulich-rother Farbe, die auf weiteren Zusatz von Wasser vollständig verschwindet, man erhält eine vollkommen farblose Lösung, welche auf Zusatz von etwas Jodlösung eine tief rothbraune Färbung gibt. Die blaue Färbung kann man in dieser stark verdünnten Lösung nicht mehr hervorrufen. Nach einiger Zeit, insbesondere nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur, löst sich der blaue Niederschlag mit beständiger Blaufärbung in Wasser. In kaltem Wasser ist das Erythrodextrin IIα schwer löslich, in heissem leicht. Es bildet ungemein leicht Sphärokrystalle.

Erythrodextrin IIβ isomer mit IIα; Jodreaction rein rothbraun auch mit conc. Jodlösung und Schwefelsäure. Sphärokrystalle nicht beobachtet. In 75proc. Alkohol unlöslich. — Die beiden Erythrodextrine IIα und β wurden unter den diastatischen Umwandlungsproducten der Stärke nicht gefunden. — Verglichen mit früheren Versuchen (J. 1894, 915) ergibt sich folgende Reihe:

Mit Oxalsäure:	Mit Diastase:
Amylodextrin,	Amylodextrin,
Erythrodextrin I,	Erythrodextrin I,
Erythrodextrin IIα,	—
Erythrodextrin IIβ,	—
Achroodextrin I,	Achroodextrin I,
Achroodextrin II,	Achroodextrin II,
Isomaltose,	Isomaltose,
—	Maltose.
Dextrose.	—

Wirkung der Diastase auf kalten Stärkekleister. H. Brown und H. Morris (J. Soc. 1895, 309) erklären die Erscheinung, dass das Verhältniss des Drehungsvermögens zu der Reductionsfähigkeit zuweilen abweicht, durch Halbrotation der Maltose.

Specifische Drehung der Maltose bestimmte A. Herzfeld (Ber. deutsch. 1895, 440). Die warm bereitete und erkaltete Lösung zeigte im Peters'schen Saccharimeter bei 20° (bei Anwendung eines Wassermantelrohres von 200 mm) eine Drehung von 93,90 Grad (Auerlicht mit Chromatauslöschung). Nach 24 Stunden wurde im selben Apparat bei 20° beobachtet 93,88 Grad, mit dem Factor 0,344, auf Kreisgrade berechnet gibt das 32,29 Kreisgrade. Daraus berechnet nach der Formel:

$$\alpha_{(D)} = \frac{100 . \alpha}{l . d . p} \; \alpha_{(D)} \, {}^{20}_{4} \; 136,99.$$

Am Lippich'schen Apparat wurde am gleichen Tage bei 20° beobachtet $\alpha = 32,60$ Kreisgrade (Natriumlicht). Daraus berechnet $\alpha_{(D)} {}^{20}_{4} = 138,29$.

Stärke und Zucker. H. Ost (Chemzg. 1895, Nr. 67, 77 u. 81) bespricht Stärke, Maltose und die Zuckerbestimmung mit Kupferkaliumcarbonat.

Isomaltose. E. Fischer (Ber. deutsch. 1895, 3024) tadelt, dass sich Ost damit begnügt habe, ein synthetisches Isomaltosazon, welches zudem noch Glucosazon enthielt, auf Schmelzpunkt und optisches Drehungsvermögen zu prüfen, obschon die optischen Bestimmungen mit verschiedenen Proben recht abweichende Werthe ergaben. Fischer hat dagegen bei Wiederholung seiner früheren Versuche (Ber. deutsch. 23, 3687) gefunden, dass das künstliche Disaccharid sich von dem natürlichen ganz scharf unterscheidet durch sein Verhalten gegen Bierhefe. Es wird weder von der frischen Hefe vergohren, noch von den Enzymen der Hefe gespalten. Zur Bereitung der Isomaltose diente das frühere Verfahren. Das aus der salzsauren Lösung durch Alkohol und viel Aether abgeschiedene amorphe Product ist ein Gemisch von Traubenzucker, Isomaltose und anderen, unbekannten Polysacchariden. Alle Bemühungen, daraus die Isomaltose als solche zu erzielen, sind ebenso wie früher vergeblich gewesen. Der Traubenzucker lässt sich zwar leicht durch Behandlung mit Bierhefe entfernen, aber für die weitere Scheidung der unvergährbaren Producte fehlt bisher eine brauchbare Methode. — Das Product wurde zunächst in der früher beschriebenen Weise ohne Entfernung der Glucose durch Gährung dargestellt und durch wiederholte Krystallisation aus heissem Wasser von dem Glucosazon getrennt. Das Krystallisiren aus Alkohol, welches Ost angewandt hat, ist für diesen Zweck ganz ungeeignet und das mag der Grund sein, weshalb seine Präparate stets noch Glucosazon enthielten. — Aus den eingehend mitgetheilten Beobachtungen geht zweifellos hervor, dass die synthetische Isomaltose von der Maltose und auch von allen anderen bis jetzt bekannten Disacchariden verschieden ist.

Stärkezucker im deutschen Zollgebiet im Betriebsjahre 1. August 1894 bis 31. Juli 1895 (Menge in hk): siehe Tabelle Seite 799.

Die Einfuhr betrug 1894/95 nur 85 hk, die Ausfuhr:

Stärkezucker in fester Form	19463 hk
„ in flüssiger Form	35776 hk

(vgl. J. 1894, 806).

Rübenzucker.

Rübenbau. H. Briem (Z. Zucker. 1895, 509) bespricht die Verwendung des Stalldüngers für Rüben; — A. Petermann (Sucr. ind. 44, 670), mineralische Düngemittel und die Zuckerrübe; — M. Märcker (N. Rübenz. 34, 117 u. 281), die Zuckerrübendüngung.

Zuckerrüben auf Alkaliböden bespricht E. W. Hilgard (Hannov. Landw. 1895, 216); — Rübenbau in schwerem Boden nach

Staaten und Verwaltungsbezirke	Zahl der im Betrieb gewesenen Stärkezucker-Fabriken	Menge der zu Stärkezucker verarbeiteten Stärke				Menge des gewonnenen Stärkezuckers			
		Selbstfabricirte Stärke		Angekaufte Stärke		Stärkezucker in fester Form	Darunter krystallisirter Stärkezucker, namentlich in Form von Broten, Platten u. dgl.	Stärkezucker-Syrup	Ausserdem Couleur
		nasse	trockene	nasse	trockene				
Prov. Brandenburg . . .	11	1) 63 914	—	246 297	20 533	43 389	—	136 765	27 875
„ Pommern	2	5 477	—	25 960	—	1 949	—	18 500	—
„ Posen	3	49 773	—	23 671	—	—	—	39 455	3 534
„ Schlesien	4	23 386	1 116	15 472	1 801	3 007	—	22 445	1 733
„ Sachsen und Hannover	5	2) 7 410	—	10 100	18 048	10 963	7 057	15 955	600
zusammen Preussen	25	149 960	1 116	321 500	40 382	59 308	7 057	233 120	33 742
Baden und Hessen . . .	2	1) 3 378	—	—	4 741	7 118	—	—	—
Mecklenburg und Anhalt .	2	4 611	53	2 165	—	—	—	3 905	50
Elsass-Lothringen . . .	2	5 774	—	202	9 586	2 239	—	10 444	—
zusammen 1894/95 im Zollgebiet	3) 31	163 723	1 169	323 867	54 709	68 665	7 057	247 469	33 792
dagegen 1893/94	30	265 491	7 383	297 123	26 843	79 160	60	264 565	36 992

1) Bei je einer Fabrik ist die Menge der verarbeiteten nassen Stärke aus den Producten nach einem angegebenen Verhältniss berechnet. — 2) Ausserdem 8721 hk Abfälle von der Stärkefabrikation, 289 hk Reisabfälle und 96 hk Maismehl und Maisstärke. — 3) Ausserdem waren im Betrieb: in der Provinz Westpreussen 2, Sachsen 1, im Königreich Sachsen 1 und im Herzogthum Braunschweig 4, zusammen 8 Syrup-Raffinerien. Diese haben im Ganzen 41 709 hk raffinirten Syrup hergestellt. In der Provinz Sachsen und im Königreich Sachsen bestehen je 1 Saccharin-Fabrik, die zusammen (umgerechnet in raffinirtes Saccharin) 32 837 k gewonnen haben. Ausserdem hat eine Fabrik in der Provinz Brandenburg geringe Mengen Dulçin hergestellt,

Hoppenstedt (Landw. Jahrb. 24, 669). — Rieselrüben nach P. Degener (D. Zucker. 1895, 1477).

Kalidüngung erschwert nach Zscheye (Z. Zucker. 1895, 579) die Ausbringbarkeit des Zuckers aus der Rübe.

Zuckerrübendüngung. Versuche von F. Strohmer und A. Stift (Oesterr. Zucker. 1894, 917) ergeben, dass man unter richtiger Anwendung von Kalisalzen bei gleichzeitiger Verwendung von Phosphorsäure und Stickstoff nicht nur normale, sondern sogar Rüben ausgezeichneter Qualität erzielen kann.

Einfluss des Ackerbodens auf die Samenproduction der Zuckerrübe studirten F. Strohmer, H. Briem und A. Stift (Oesterr. Zucker. 1895, 25). Es ergibt sich, dass der Einfluss des Bodens bei der Rübensamenproduction nicht nur in der Quantität und Qualität der geernteten Samenknäule zur Geltung kommt, sondern auch in den aus diesem Samen erwachsenen Rüben, also den ersten Nachkommen der Mutterrübe.

Einfluss der Grösse der Rübenknäuel auf ihren Kulturwerth untersuchte F. Kudelka (Z. Böhmen 19, 505). Die grösseren Rübensamenknäuel enthalten grössere Samen als die kleineren. Dementsprechend geben auch erstere in normalen Bedingungen einen grösseren Rübenertrag als die letzteren. Der Unterschied im Ertrag wird um so grösser sein, je grösser die Differenz in der Grösse der Knäuel, je schwächer der Boden und je ungünstiger sich die Witterungsverhältnisse in der ersten Lebensperiode der Rübe gestalten. Auch ist der Zuckergehalt der aus kleinen Rübenknäueln erwachsenen Rüben etwas kleiner als der aus grossen Rübenknäueln. Dem gegenüber steht der Nachtheil, dass grössere Knäuel in der Gewichtseinheit weniger Samen enthalten als kleine, dem ist aber leicht abzuhelfen durch verstärkte Aussaat, die sich reichlich lohnt.

Die Kosten des Rübenbaues bespricht Hollrung (Z. Zucker. 1895, 601).

Beziehungen zwischen dem Zuckerreichthum der Rübe und dem Blattcharakter bespricht J. Vychinski (Z. Zucker. 1895, 100).

Nährstoffverbrauch der Zuckerrübe im zweiten Wachsthumsjahre untersuchte F. Strohmer (Oesterr. Zucker. 1895, 788).

Einfluss der Elektricität auf das Rübenwachsthum soll günstig sein (Sucr. ind. 44, 644). Der elektrische Strom wurde durch ein System von Zink- und Kupferplatten hervorgerufen, welche ringsherum um den Versuchstheil in einer Entfernung von etwa 2 m in die Erde versenkt und untereinander mittels Metalldraht verbunden wurden.

Rübenkrankheiten i. J. 1893 und 1894 besprechen Frank und Sorauer (Z. Zucker. 1895, 75 u. 832). — Frank (das. S. 157 u. 271) stellte ferner Untersuchungen an über Phoma Betae. —

Herz- und Trockenfäule der Zuckerrüben bespricht Frank (Z. Zucker. 1895, 587 u. 972).

Die Thätigkeit der Versuchsstation für Nematodenvertilgung und Pflanzenschutz i. J. 1894 berichtet M. Hollrung (Z. Zucker. 1895, 155), desgl. die i. J. 1894 an der Zuckerrübe beobachteten Krankheitserscheinungen (das. S. 189). — Derselbe (das. S. 294) bespricht die Bekämpfung der Rübenmüdigkeit durch Kalisalze; als Vertilgungsmittel der Nematoden können die Kalisalze nicht gelten. — Hellriegel (W. Rübenz. 1895, 604 u. 739) hält Kalisalze u. U. für nützlich.

Beim Einmieten von Rübenblättern nimmt nach Versuchen von A. Herzfeld (Z. Zucker. 1895, 828) der Gehalt an Oxalsäure ab, bei Rübenköpfen etwas zu. — Futterwerth der Rübenblätter bespricht Zuntz (das. S. 625).

Einmietungsversuche mit Zuckerrüben führte H. Claassen (Z. Zucker. 1895, 204) aus. Darnach ist für eine gute Erhaltung der Rüben in den Mieten eine hauptsächliche Voraussetzung, dass sie frisch, gesund und nicht abgewelkt und ferner nicht zu früh und wenn möglich, bei kühler Temperatur eingemietet werden. Der wirkliche Zuckerverlust gleichartiger Rüben hängt hauptsächlich ab von der Temperatur, der Feuchtigkeit und der Lüftung. Je höher die Temperatur, je grösser der Wechsel zwischen Feuchtigkeit und Trockenheit und je stärker die Lüftung, desto grösser der Zuckerverlust. Der wirkliche Zuckerverlust ist nach vorliegenden Versuchen am kleinsten in ganz kleinen mit Erde bedeckten Haufen (0,006 bis 0,007 Proc. täglich), dann folgt die Haufenmiete (0,010 bis 0,012 Proc.), die wenig durchlüfteten Mieten (0,012 bis 0,017 Proc.) und schliesslich die grosse und ziemlich warm eingedeckte Erdmiete (0,019 Proc.).

Aufbewahrung der Zuckerrüben. Nach F. Strohmer (Oesterr. Zucker. 1895, Sonderabdr.) können die Zuckerverluste auf keine Weise aufgehoben, wohl aber verringert werden, indem man die Rüben möglichst unverletzt so aufbewahrt, dass eine ganz geringe Zufuhr möglichst kalter Luft die zu ihrem normalen Erhalten nothwendige Athmung eben noch gestattet und durch dieselbe nicht nur die durch die Athmung bedingte innere Wärmeproduction ausgeglichen, sondern die Temperatur soweit herabgesetzt wird, als kein Erfrieren und daher Tödten der Rübe eintritt.

Bezahlung der Zuckerrüben nach der Polarisation und dem Zuckerpreise bespricht M. Märcker (N. Rübenz. 34, 150).

Saftgewinnung. Rübenschnitzelmesser und Schneidmaschinen beschreiben R. Bergreen (D. R. P. Nr. 78 510, 78 598 u. 82 564), — Putsch & Cp. (D. R. P. Nr. 78 624 u. 80 852), — F. Tiemann (D. R. P. Nr. 80 013), — H. Hillebrand (D. R. P. Nr. 80 911 und 82 778), — A. Eberhardt (D. R. P. Nr. 83 000), — J. F. Lehnartz (D. R. P. Nr. 83 119) und J. Hanus (Oesterr. Zucker. 1895, 824).

Unterer Mannlochverschluss für einen Diffuseur von F. Schichau (D. R. P. Nr. 81 905). — Vorrichtung zum Oeffnen und Schliessen der Klappthüren an Diffuseuren von Röhrig & König (D. R. P. Nr. 83 018).

Vorrichtung zur Vertheilung des Zuckersaftes in Diffuseuren von W. Frost (D. R. P. Nr. 78 505). Im oberen conischen Theil des Diffuseurs liegt eine kegelförmige Haube, über welche der von oben zufliessende Zuckersaft sich nach den Wandungen des Diffuseurs hin vertheilt.

Invertzuckerbildung im Diffuseur findet nach L. Baudet (Bull. Assoc. 1895, 506) bei normalem Betrieb nicht statt, wohl aber bei Betriebsunterbrechungen.

Zusammensetzung der Diffusionsgase bestimmte E. Neitzel (N. Rübenz. 35, 21).

	Zweitältester Diffuseur				Drittältester Diffuseur				Viertältester Diffuseur				Fünftältester Diffuseur				Sechsältester Diffuseur			
	CO_2	O	H	°	CO_2	O	H	°	CO_2	O	H	°	CO_2	O	H	°	CO_2	O	H	°
31. Dec. 94	34,4	—	29,2	50	44,2	—	32,0	57												
1. Jan. 95	11,4	—	57,8	50	51,5	—	6,0	66	50,5	—	23,8	68	48,7	—	1,3	76				
2. „ 95	51,2	—	34,5	58	54,5	—	34,7	68	51,4	—	27,5	71	40,6	—	30,6	72	50,2	—	—	77
3. „ 95	29,0	—	49,6	50	50,8	—	30,0	70	46,0	—	7,8	75	46,3	—	1,4	76	45,6	1,2	—	77
10. „ 92	13,0	—	44,1	47	48,8	—	6,0	65	48,8	—	1,6	70					43,1	1,7	—	77
12. „ 95	45,6	—	35,9	50	54,3	—	22,0	67	48,5	—	28,6	71	43,9	—	27,6	74	35,1	0,4	—	77

Bemerkenswerth hat sich eine Temperatur von 75 bis 76° als diejenige Grenze ergeben, oberhalb deren keine Wasserstoffbildung eingetreten ist, während bei 50° die geeignetsten Bedingungen gegeben sind. Die Praxis bestätigte dieses Ergebniss und liess sich die Wasserstoffentwickelung lediglich auf die ältesten am längsten unter Druck stehenden Diffuseure, wo in Folge der Kälte des Druckwassers eine Steigerung bis über 76° nicht zu erreichen war, beschränken. Ferner war in keinem der untersuchten Gasgemische Sauerstoff neben Wasserstoff gleichzeitig vorhanden. — Er setzte ferner Rohsaft verschiedenen Temperaturen aus. Bei 50° war die Gasentwickelung am stärksten, bei 70° hörte dieselbe auf. Das aus 50° warmem Diffusionssaft aufgefangene Gas zeigte folgende Zusammensetzung:

	I	II
Kohlensäure	85,2	93,3
Sauerstoff	0,4	—
Stickstoff	14,4	6,7

Wasserstoff hatte sich bei keiner Temperatur gebildet. Neitzel meint, dass die Bakterien der Buttersäuregährung mit dem Betriebswasser in den Kreis der Diffusion gelangen, und dass in den ältesten Diffuseuren bei den günstigen Temperaturbedingungen der Herd ihrer Vermehrung zu suchen ist. Betreffende Fabrik gebrauchte ein Betriebs-

wasser, welches zeitweilig mit den Schmutzwässern der daneben liegenden Molkerei stark verunreinigt war und musste bei eintretendem Wassermangel ihre eigenen Abflusswässer wiederbenutzen; es hatten sich in dem Betriebswasser häufig so grosse Mengen von Leptomitus lacteus gebildet, dass durch diesen Pilz die Saugeleitung der Wasserpumpen zugesetzt war. Obige Gährungserscheinungen können sich in Folge der Bildung von Dextran und dem damit verbundenen schlechten Laufen der Schlammpressen unangenehm bemerkbar machen. Die Schwierigkeiten liessen sich aber durch Erhöhung der Temperatur in der Diffusion auf 80° und ferner durch das Aufkochen des Rohsaftes vor dem Kalkmilchzusatz meistens beseitigen.

Schnitzelverwerthung. Zur Entwässerung der Rübenschnitzel werden dieselben nach R. Müller (D. R. P. Nr. 82 245) wie bisher mit Kalkmilch behandelt. Nachdem durch den Kalk die Zellenmembran in gewünschter Weise aufgeschlossen ist, werden die Rübenschnitzel einem Waschprocess unterworfen, durch welchen der von den Schnitzeln aufgenommene Kalk wieder entfernt wird, nachdem er seine Einwirkung auf die organische Substanz ausgeführt hat und bevor die Schnitzel einem Pressverfahren zur möglichsten Entfernung des Wassers unterworfen werden. Die so behandelten Schnitzel werden alsdann dem Pressapparat zur möglichst vollkommenen Abpressung zugeführt.

Schnitzelpresse von R. Bergreen (D. R. P. Nr. 79 346). Im oberen Theil der Presse ist ein Schnitzelvertheiler angeordnet, welcher in umgekehrter Richtung umläuft wie die Pressspindel, um eine möglichst gleichmässige Vertheilung der lockeren Schnitzel im obersten Theil der Presse zu bewirken und die Bildung von zusammengeschleppten Schnitzelbergen zu verhüten, wie auch, um für die obersten Flügel der Druckspindel einen Widerstand zu schaffen.

Desgl. Nr. 79 347. Das Wesentliche der Presse besteht darin, dass die an der Pressspindel angebrachten Schneckenflügel von oben nach unten an Breite abnehmen, zu dem Zwecke, die Bewegung der Schnitzel nach unten zu verlangsamen und dadurch bei der zunehmenden Compression ein Zerreissen der Schnitzel zu vermeiden.

Zum Trocknen der ausgelaugten Rübenschnitzel wird nach Th. Drost (D. R. P. Nr. 81 551) der letzte Diffuseur nicht mit Wasser, sondern mit Luft abgedrückt, um Verluste an Nährstoffen durch weitere Auslaugung, sowie die Bildung von Abwasser zu vermeiden. Die Schnitzel aus den letzten Diffuseuren werden ohne jede Abpressung einem Vortrocken- und Anwärmapparat zugeführt, welcher in die Brüdenleitungen der Dicksaftkörper, Saftvacuen, sowie der letzten Trockenkörper des neuen Schnitzelverdampf- und Trockensystems zwischen diesen und den bestehen bleibenden, aber ausser Thätigkeit tretenden Condensatoren eingeschaltet wird. Die kalten Schnitzel bewirken hierdurch die Condensation der Brüden kostenlos und werden dadurch zugleich angewärmt. Die aus diesem Vorwärm- und Conden-

sationsapparat austretenden heissen Schnitzel werden hierauf mit ihrem gesammten Wasser auf Mühlen zu einem feinen Brei geschliffen, welcher in Sammelbehältern aufgefangen wird. Aus diesen wird der Schnitzelbrei vermittels Pumpe in einen Kochkörper gepumpt und in demselben verkocht. Die aus diesem ersten Kochkörper austretenden gespannten Schnitzelbrüden werden theilweise zur Heizung des nächstfolgenden Trockenverdampfkörpers, in welchen der Schnitzelbrei übergetrieben wird, und theilweise zur Verkochung der Rübensäfte in den bestehenden Saftkochern, Saftverdampfstationen und Saftvacuen zur Anwärmung der Diffusionsbatterie und zu allen anderen Heiz- und Kochzwecken der Zuckerfabrikation benutzt. Der Schnitzelbrei gelangt aus dem zweiten in einen dritten Trockenverdampfkörper, welcher wiederum wie bei den Saftverdampfstationen mit aus dem voraufgehenden zweiten Trockenverdampfkörper austretenden Schnitzelbrüden geheizt wird. Es können auch noch weitere derartige Trockenkörper angebracht werden. Die Apparate erfordern kräftige Luftpumpen. Aus dem letzten Schnitzeltrockenverdampfapparat erhält man die Schnitzelmasse als feines, trockenes Mehl, welches hohen Nährwerth besitzt, da absolut kein Nährstoff verloren gegangen ist, wie beim bisher üblichen schädlichen Abpressen.

Das Schnitzeltrockenverfahren von Büttner & Meyer wird von Ruhnke (D. Zucker. 1895, 505) gelobt.

Aschenuntersuchungen nach Büttner & Meyer getrockneter Schnitzel. Bei Verwendung von etwa 0,5 Proc. Kalk fand N. Rydlewski (D. Zucker. 1895, 1450):

9,74 Proc. Wasser,
90,26 „ Trockensubstanz,
8,55 „ Gesammtasche in 100 Trockensubstanz.

	In 100 Th. Asche	In 100 Th. Trockensubst.	In 100 Th. Schnitzel
In ClH Unlösliches	7,45	0,64	0,58
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	7,58	0,65	0,59
CaO	51,52	4,40	3,97
MgO	4,90	0,42	0,38
SO_3	8,70	0,74	0,67

Bei Verwendung von 0,25 Proc. Kalk und 2,5 Proc. Melassezusatz:

9,60 Proc. Wasser,
90,40 „ Trockensubstanz,
6,64 „ Gesammtasche auf 100 Trockensubstanz.

	In 100 Th. Asche	In 100 Th. Trockensubst.	In 100 Th. Schnitzel
In ClH Unlösliches	6,47	0,43	0,39
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	7,13	0.47	0,42
CaO	39,99	2,66	2,40
MgO	7,18	0,48	0,43
SO_3	17,99	1,19	1,08

Herstellung trockener Melasseschnitzel empfiehlt die Zuckerfabrik Hecklingen (D. Zucker. 1895, 260).

Abwässer von Schnitzelsilos wirken nach E. L. (L'ingen. Gembl. 1895, 363) auf den Pflanzenwuchs sehr schädlich; Bäume starben davon ab.

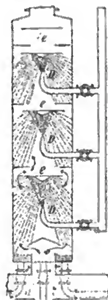
Saftreinigung. Vorrichtung zum selbstthätigen Abmessen von Kalkmilch für Saturationszwecke von J. Kmonicek und A. Tesar (D. R. P. Nr. 83 021) ist gekennzeichnet durch einen in einem Messgefäss angeordneten Schwimmer, welcher entsprechend dem Kalkgehalt der Kalkmilch unter Einschaltung einer Scale derart mit einer Gleitstange verstellbar verbunden ist, dass, sobald die ein bestimmtes Gewicht Kalk enthaltende Kalkmilchmenge in das Messgefäss eingetreten ist, durch das vermöge des Auftriebes des Schwimmers bewirkte Anheben der Gleitstange ein Gewichtshebel ausgelöst wird, der alsdann das Zuflussventil schliesst.

Kalkmessvorrichtung von Cerny-Stolc beschreibt R. Kaspar (Z. Böhmen 18, *414).

Tabelle zur Berechnung der Kalkmilchzugabe auf 1 hl abgezogenen Saft gibt J. Unger (Oesterr. Zucker. 1895, 340).

Saturation gekalkter Zuckersäfte. Nach M. Wolff (D. R. P. Nr. 80 392) wird, um den Kohlensäuregehalt des Saturationsgases besser auszunutzen, der mit Kalk versetzte Zuckersaft in einem über den Saturateuren angebrachten Cylinder in Form eines Sprühregens möglichst fein vertheilt, indem man ihn aus einem hochgelegenen Reservoir durch absperrbare Düsen *D* (Fig. 138) gegen flache Teller *e* treibt, oder mit Hilfe von Streudüsen oder Strahlapparaten zerstäubt. Zweckmässig verbindet man diese Arbeitsweise mit der üblichen Pfannen- oder Kastensaturation in der Weise, dass man nur das aus den Pfannen oder Kasten abziehende Gas, welches schon den grössten Theil seiner Kohlensäure abgegeben hat, in der angegebenen Weise zerstäubtem Saft entgegenführt. Derselbe fliesst dann, nachdem er über die abwechselnd vollen und ringförmigen Teller hinabgeflossen ist, durch Verbindungsrohre in den Saturationskasten, um hier mit frischer Kohlensäure weiter behandelt zu werden.

Fig. 138.



Unbestimmbare Verluste bei der Scheidung. Nach Versuchen von A. Herzfeld (Z. Zucker. 1895, 475) finden weder bei der nassen noch bei der trockenen Kalkscheidung sog. unbestimmbare Polarisationsverluste statt.

Scheideversuche mit Trockenkalk und Kalkmilch. Nach O. Köhler (D. Zucker. 1895, 478 u. 715) und N. Rydlewski (das. S. 487 u. 682) werden bei der Trockenscheidung ziemlich erhebliche Mengen Zucker zersetzt, zudem häufig gefärbte Zucker erhalten. — A. Herzfeld (Z. Zucker. 1895, 491) findet, dass der fehlende Zucker jedenfalls im Scheideschlamm gesteckt hat. Die beobachtete

Färbung des Rohzuckers ist ebenfalls nicht auf die Scheidung, sondern lediglich auf mangelhafte Saturation zurückzuführen.

Kalklöschen mit Diffusionssaft ist nach M. Kohn (Oesterr. Zucker. 1895, 82) mit Zuckerverlusten verbunden.

Trockene und nasse Scheidung. F. Murke (D. Zucker. 1895, 1874) findet, dass bei Säften, die in Folge ihrer Zusammensetzung zu bedeutenden Farbenunterschieden bei trockener und nasser Scheidung neigen, dieser durch Verdünnung wenn auch nicht aufgehoben, so doch wesentlich abgeschwächt wird und, dass eine geringere Concentration des Diffusionssaftes, besonders bei trockener, geringer, aber doch noch merklich bei nasser Scheidung auf die Farbe der geschiedenen Säfte günstig wirkt.

Kalkscheidung. Beaudet (Bull. Assoc. 13, 180) empfiehlt die Scheidung der Säfte mit gepulvertem Kalk.

Kalkscheidung. Nach J. Lexa (Z. Böhmen 19, 557) liefert die kalte Scheidung bessere Säfte, aber einen schwieriger zu bearbeitenden Schlamm als die heisse Scheidung.

Scheideschlamm der Zuckerfabriken. Nach M. Märcker (Jahresber. Vers. Halle 1895) wirkt die Phosphorsäure des Scheideschlammes im Boden sehr günstig.

Saftfilter. P. Droeshut (D. R. P. Nr. 78657) empfiehlt ein Filter, welches die Filtration trüber Säfte unter Aussüssung des Schlammes in der Art fortlaufend bewirkt, dass der Saft einem sich wagerecht fortbewegenden endlosen, d. h. nach dem Saftzulauf zurückkehrenden Filtertuch zugeführt wird, welches sich durch Längs- und Querränder in Abtheile zerlegt, unter der Saftzuführung hinweg zwischen einem Tisch, welcher aus einer Reihe von an eine Nutschvorrichtung gelegten Auffanggefässen zusammengesetzt ist, und oberhalb desselben angeordneten Brausevorrichtungen verschiebt, so dass im ersten Auffanggefäss unverdünnter, in jedem folgenden dagegen ein entsprechend verdünnter Saft abgezogen und vom Umkehrende des Tisches ab der ausgesüsste Schlamm in ein Setzgefäss abgeworfen bez. abgebürstet wird.

Das Grünsaftfilter desselben (D. R. P. Nr. 78 709) erfährt dadurch eine fortwährende Reinigung, dass das zu einem Cylinder mit innerer Saftzuführung ausgebildete Filtertuch in der Achsenrichtung in wellenförmig verlaufende Bewegung versetzt wird durch die Auf- und Abwärtsbewegung einer äusseren ringförmigen und einer inneren scheibenförmigen, den Filtertuchcylinder in verschiedener Höhenlage bestreichenden Bürste, von denen letztere grösseren Durchmesser als der Filtertuchcylinder besitzt.

Saftzuflussregler an Niederdruckfiltern von R. Matousek und A. Berounsky (D. R. P. Nr. 80 844). Die Neuerung bezieht sich auf die bekannten Kastenfilter mit eingehängten Filtertaschen mit Einlagen. Zwischen vier derartigen zu einem einzigen Filtrirapparat vereinigten Kastenfiltern ist ein Vorraum zur gleichmässigen ruhigen Vertheilung des Zuckersaftes gelassen, in welchem das Niveau durch eine

Drosselklappe mit Schwimmerventil in gleicher Höhe erhalten wird, so dass der Saft unter unveränderlichem Druck langsam in die Filterkasten übertritt und der Schlamm in ihnen nicht aufgerührt wird.

Filterpresse mit Rührwerk. H. J. E. Jensen und L. Meier (D. R. P. Nr. 79 538) empfehlen eine Vorrichtung, welche an einer Filterpresse angebracht ist, deren Filterflächen aus mit einem Ueberzug von fein vertheiltem Faser- oder Zellstoff versehenen Gewebe gebildet werden. Die Vorrichtung besteht in einer Vorkammer mit Rührwerk, um eine gleichmässige Aufschwemmung des in ihr mit einem Theil der zu reinigenden Flüssigkeit emulgirten Faser oder Zellstoffe herbeizuführen.

Abdichten der Filtereinlagen; Vorrichtung dazu von R. Matousek (D. R. P. Nr. 80 499).

Druckfilter mit rotirender Förder- und Reinigungstrommel von J. Gawron (D. R. P. Nr. 81 162). In einer mit Einlaufrohr *n* (Fig. 139) und Ummantelung *b* versehenen feststehenden Filtertrommel mit eingelegter doppelter Siebwand *g h* rotirt eine Förder- und Reinigungstrommel *f* mit eingedrehtem Schneckengewinde *r* so schnell, dass sich die bei der Filtration bildenden Filterrückstände nicht an ihr festsetzen können, sondern stets an die innere Siebwand geschleudert werden, über welche hin sie durch die Wirkung des Schneckengewindes in einen Vorraum *s* befördert werden, aus welchem Auswurfflügel *m* sie dem Auslauf *d* zuführen. Das Schneckengewinde kann bei kegelförmiger Filtertrommel zum grössten Theil durch längslaufende Förderrippen ersetzt werden. Das neue Filter soll z. B. zur Trennung von Zuckermasse vom Syrup, des Saftes vom Scheideschlamm, der Flüssigkeit von der Kartoffelpülpe dienen.

Filter mit zusammengerolltem Filterbeutel von A. Bride und H. Lachaume (D. R. P. Nr. 79 614). Der wesentlichste

Fig. 139.

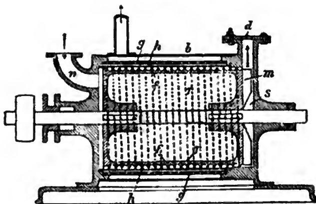
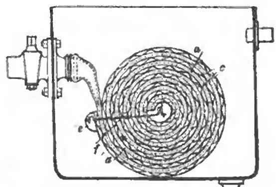


Fig. 140.



Theil dieses Filters ist ein langer Beutel aus Filtertuch, Asbestgewebe oder Filterfilz, dessen eines Ende geschlossen ist, während das andere offene an eine Rohrleitung angeschlossen wird. Dieser Filtrirbeutel liegt zusammmengerollt in einem länglichen Kasten. In oder um den Beutel *a* (Fig. 140) wird ein weitmaschiges biegsames Flechtwerk (Metallgewebe) *c*

gelegt, um die Circulation der Flüssigkeit zu erleichtern, und die Entfernung der Wandungen der Spirale von einander wird durch Befestigen von biegsamen Leisten (oder Schnüren, Metallbändern, Stücken Holz, Binsen oder Rohr) auf dem Beutel aufrecht erhalten. An den Enden des Metallgewebes sind Bäume (Leisten bezw. Hölzer) *de* mit Ringen angebracht, welche durch Hakenstangen *f* verbunden werden.

Zur Wiederbelebung gebrauchter Knochenkohle wird nach J. Lux (D. R. P. Nr. 81 889) die alte Knochenkohle zuerst von ihrem sämmtlichen alten Kohlenstoff befreit, indem man sie in geeigneten Vorrichtungen unter Luftzutritt so lange erhitzt, bis der Kohlenstoff verbrannt ist und nur das mineralische Gerüst zurückbleibt. Die so decarbonisirte Kohle wird hierauf in eine offene Pfanne, welche mit einem Doppelboden oder einer Dampfschlange versehen ist, gegeben und mit verdünnter heisser Melasse oder Glucose übergossen. Auf 100 k der decarbonisirten Kohle sollen etwa 100 k einer Lösung von 15 Proc. Trockensubstanz verwendet werden. Der grössere Theil der Lösung wird sofort von den Poren der Kohle aufgenommen. Hierauf wird Dampf angestellt und die Masse so lange gekocht, bis der Wassergehalt so weit verringert ist, dass alle Melasse oder Glucose an der Oberfläche und in den Poren der Kohle haftet. Die noch feuchte Kohle wird nun herausgenommen und auf passende Weise völlig getrocknet. Sobald dies geschehen ist, wird sie in Knochenkohleöfen unter Luftabschluss in bekannter Weise geglüht, bis alle organischen Stoffe verkohlt sind und das mineralische Knochengerüst mit einer frischen Lage von pflanzlichem Kohlenstoff bedecken. Die fertig geglühte und ausgekühlte Kohle wird mit reinem heissen Wasser sorgfältig gewaschen und ist nun fertig zum Gebrauch. — Sollen Lösungen von Stärke oder Mehl angewendet werden, so erfordern diese Stoffe eine vorhergehende Behandlung, welche den Zweck hat, ihren Kleber zu zersetzen, damit eine gute Imprägnirung möglich ist und die Kohle während des Trocknens nicht zusammenbackt. — Um dies zu erreichen, löst man die Stärke oder das Mehl in einem mit Dampfheizung versehenen Gefäss in kaltem angesäuerten Wasser auf. Auf 100 k Stärke oder Mehl verwendet man 1000 k Wasser, welchem vorher 20 k Salzsäure von etwa 20° B. zugesetzt wurden. Sobald die Stärke oder das Mehl gelöst erscheinen, wird Dampf angestellt und die Masse unter gleichzeitigem Rühren zum Kochen gebracht. Nach kurzem Kochen hat sie alle Klebrigkeit verloren, und es wird nun so viel Kalk zugesetzt, bis die Lösung neutral oder schwach sauer ist. Von der so präparirten Lösung werden 120 k zum Imprägniren von 100 k decarbonisirter Knochenkohle in derselben Weise verwendet, wie oben beschrieben ist. (Vgl. J. 1894, 814.)

Reinigung von Rübensäften. Nach O. Schmidt (D. R. P. Nr. 80 408) leidet das jetzt übliche Verfahren an dem Uebelstande, dass man aus den Säften nur solche Rohzucker und Syrupe erzeugen kann, welche erst nach ausgiebiger Reinigung geniessbar sind. Dies ist allein

auf diejenigen Verbindungen zurückzuführen, welche durch die Einwirkung des zur Scheidung benutzten Kalkes auf gewisse ursprüngliche Bestandtheile der Rübe gebildet werden, und welche durch ihren üblen Geschmack den sonst angenehmen Geschmack der gereinigten Rübensäfte verdecken und verändern. Schmidt nun sucht diesen Uebelstand des Kalkes dadurch zu umgehen, dass er ihn als neutral reagirendes Humat verwendet. So wirkt kein freier Kalk auf die Säfte ein und der Scheidungsprocess gelingt angeblich mit viel geringeren Mengen Kalk, als bisher für möglich gehalten wurde. Das Humat des Calciums (Baryums, Strontiums, Magnesiums) stellt man dar, indem man alkalilöslichen Humus mit den Oxyden oder Hydraten dieser Erdalkalimetalle neutralisirt, was ohne Weiteres erfolgt, wenn man die aufs feinste zerriebenen Humussubstanzen (besonders Braunkohle) bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur mit Kalkmilch u. dgl. bis zur vollkommenen Neutralisation der Humussubstanzen mischt, oder diese mit den Oxyden oder Hydroxyden gleichzeitig in einer Nassmühle vermahlt. Trägt man so erhaltenen Humatbrei in heisse, am besten kochende Rübensäfte ein, so erhält man nach Angabe des Patentinhabers schon mit 0,2 bis 0,3 Proc. Kalk in Form von technisch neutralem Humat eine vollkommene, zur tadellosen Filtration genügende Scheidung. Der geschiedene Saft ist zwar schon zum Eindampfen fertig, kann aber nach Wunsch noch mit schwefliger Säure, sowie nach Trennung vom Humatschlamm mit Kalk behandelt werden, wenn es sich um besonders helle Säfte oder um Zerstörung von Invertzucker handelt.

Reinigung von Zuckerlösungen geschieht nach C. Steffen und L. Drucker (D. R. P. Nr. 78 142) durch schweflige Säure und Knochenkohle. Das Verfahren soll für alle in der Zuckerfabrikation vorkommenden Zuckerlösungen: Dünn-, Mittel- und Dicksäfte, Syrupe der Rohzuckerfabriken, Klärsel und Syrupe der Rübenzucker-Raffinerien, angewandt werden. Man behandelt die Säfte oder Syrupe bei 30 bis 40° mit schwefliger Säure bis zur stark sauren Reaction und dann bei gleicher Temperatur mit Knochenkohle und fällt darauf die Säure durch Kalkmilch (oder auch Baryt, Strontian oder Thonerde) und filtrirt den Niederschlag ab. Dies Verfahren soll in allen möglichen Stadien der Fabrikation wiederholt werden. Bei Temperaturen unter 50° sollen mit schwefliger Säure stark sauer gemachte Zuckersäfte selbst nach Tagen keine Inversion zeigen.

Elektrische Saftreinigung (vgl. S. 388). C. Dammeyer (D. Zucker. 1895, 433) berichtet über Ergebnisse seines Verfahrens (J. 1894, 427) in der Zuckerfabrik Ottleben. Der Nichtzuckergehalt der Rüben aus den Jahren 1887/88 bis 1893/94 war nur 0,12 Proc. niedriger, als aus 1894/95. Die Durchschnittsanalyse der Füllmasse des I. Productes aus den Jahren 1887/88 bis 1893/94 (also ohne elektrische Scheidung) betrug bei $3^1/_4$ Proc. Kalkzusatz:

Zucker	87,1
Organ. Nichtzucker . .	4,05
Salze	3,28
Wasser	5,57

Die Durchschnittsanalyse der Füllmasse des I. Productes aus 1894/95 (mit elektrischer Scheidung) und mit 2 Proc. Kalkzusatz betrug:

Zucker	89,3
Organ. Nichtzucker . .	3,07
Salze	2,65
Wasser	4,98

Als Parallelversuch wurde in 1894/95 14 Tage ohne elektrische Scheidung gearbeitet und ergab die Füllmassenanalyse bei 3 Proc. Kalkzusatz:

Zucker	86,8
Organ. Nichtzucker . .	4,31
Salze	3,31
Wasser	5,58

Reinigung der Rübensäfte mit Gerbsäure untersuchte O. Vibrans (D. Zucker. 1895, 89). Von den zahlreichen Versuchen mögen nur folgende angeführt werden:

1. Rohsaft:

Zucker	10,95 Proc.	Werthzahl: 910,38.
Nichtzucker . . .	2,22 "	
Saftquotient . . .	83,14	
Nichtzuckerquotient .	20,27	

Scheidung mit 2 Proc. Kalk:

Zucker	12,88 Proc.	Werthzahl: 1107,42.
Nichtzucker . . .	2,10 "	
Saftquotient . . .	85,98	
Nichtzuckerquotient .	16,30	

Die Scheidung entfernte:
20,27 — 16,30 Nichtzucker = 3,97 Th. = 19,5 Proc.

Reinigung mit Tannin:

Zucker	13,06 Proc.	Werthzahl: 1133,34.
Nichtzucker . . .	1,99 "	
Saftquotient . . .	86,78	
Nichtzuckerquotient .	15,24	

Tannin entfernte:
16,30 — 15,24 Nichtzucker = 1,06 Th. = 6,5 Proc.

2. Rübensaft:

Zucker	12,90 Proc.	Werthzahl: 1030,45.
Nichtzucker . . .	3,25 "	
Saftquotient . . .	79,88	
Nichtzuckerquotient .	25,9	

Scheidung mit 2 Proc. Kalk:

Zucker	13,84 Proc.	Werthzahl: 1152,45.
Nichtzucker . . .	2,78 "	
Saftquotient . . .	83,27	
Nichtzuckerquotient .	20,09	

Die Scheidung mit 2 Proc. Kalk entfernte:
25,9 — 20,09 Nichtzucker = 4,81 Th. = 18,5 Proc.

Scheidung mit 1 Proc. Kalk:

Zucker	13,37 Proc.		
Nichtzucker . . .	2,38 "		Werthzahl: 1100,08.
Saftquotient . . .	82,28		
Nichtzuckerquotient .	21,54		

Die Scheidung mit 1 Proc. Kalk entfernte:
25,9 — 21,54 Nichtzucker = 4,36 Th. = 16,8 Proc.

Reinigung des mit 1 Proc. Kalk geschiedenen Rübensaftes durch Tannin:

Zucker	13,26 Proc.		
Nichtzucker	2,68 "		Werthzahl: 1103,09.
Saftquotient . . .	83,19		
Nichtzuckerquotient .	20,21		

Tannin entfernte:
21,54 — 20,21 Nichtzucker = 1,33 Th. = 6,1 Proc.

3. Rübensaft:

Zucker	13,73 Proc.		
Nichtzucker . . .	2,67 "		Werthzahl: 1149,57.
Saftquotient . . .	83,72		
Nichtzuckerquotient .	19,45		

Scheidung mit 2 Proc. Kalk:

Zucker	15,87 Proc.		
Nichtzucker . . .	2,38 "		Werthzahl: 1379,89.
Saftquotient . . .	86,95		
Nichtzuckerquotient .	14,99		

Die Scheidung mit 2 Proc. Kalk entfernte:
19,45 — 14,99 = 4,46 Th. Nichtzucker = 22,8 Proc.

Reinigung mit phosphorsaurer Thonerde in schwefliger Säure gelöst:

Zucker	15,82 Proc.		
Nichtzucker . . .	2,23 "		Werthzahl: 1386,46.
Saftquotient . . .	87,64		
Nichtzuckerquotient .	14,09		

Die Reinigung entfernte:
14,99 — 14,09 = 0,90 Th. Nichtzucker = 6,7 Proc.

Nach Saturation des Saftes auf 0,1 Kalk, Abstumpfen der Alkalinität bis 0,01 mit obigen Chemikalien unter Tanninzusatz:

Zucker	15,80 Proc.		
Nichtzucker . . .	2,36 "		Werthzahl: 1374,6.
Saftquotient . . .	87,00		
Nichtzuckerquotient .	14,93		

Es wurden entfernt:
14,99 — 14,93 Nichtzucker = 0,06 Th. = 0,40 Proc.

Ein Rübensaft, welcher ungünstig zusammengesetzt war, nämlich:

Brix	13,71 Proc.
Zucker	10,61 "
Nichtzucker . . .	3,10 "
Saftquotient . . .	77,39
Nichtzuckerquotient	29,21

wurde auf 85° erhitzt (diese Temperatur war bei allen Versuchen deshalb inne gehalten, weil in kleineren Gefässen die Abkühlung dann langsamer vor sich ging) mit 2 Proc. Kalk geschieden und auf 0,08 saturirt; die Zusammensetzung hiernach:

Brix	13,77 Proc.	
Zucker	11,35 „	
Nichtzucker . . .	2,42 „	Werthzahl: 935,46.
Saftquotient . . .	82,42	
Nichtzuckerquotient .	21,32	

Verbesserung des Saftquotienten durch die Scheidung um . . 5,03 Proc.
Verbesserung des Nichtzuckerquotienten durch die Scheidung um 7,89 „

Durch die Scheidung und Saturation mit 2 Proc. Kalk wurden von 100 Th. Nichtzucker = 27,0 Th. entfernt.

Nachdem der Kalk in diesem Safte von 0,08 auf 0,02 mit Tannin erniedrigt war, zeigte das Filtrat vom Tanninniederschlage folgende Zusammensetzung:

Brix	13,31 Proc.
Zucker	11,11 „
Nichtzucker . . .	2,20 „
Saftquotient . . .	83,47
Nichtzuckerquotient	19,80

Durch Tannin wurden

21,32 — 19,8 = 1,52 Th. Nichtzucker = 7,1 Proc.

ausgeschieden.

Der Saftquotient wurde verbessert um 1,05 Proc.

Nachdem aber der rohe Rübensaft auf 85° erhitzt und mit 2 Proc. Kalk geschieden war und, ohne Saturation, das Filtrat nochmals mit 1 Proc. Kalk längere Zeit, unter Ersatz des verdunsteten Wassers gekocht und dann bis 0,02 Kalk saturirt wurde, zeigte der Saft folgende Zusammensetzung:

Brix	14,21 Proc.	
Zucker	11,80 „	
Nichtzucker . . .	2,41 „	Werthzahl: 979,87.
Saftquotient . . .	83,04	
Nichtzuckerquotient .	20,42	

Durch die Scheidung mit 3 Proc. Kalk und der bei derselben beobachteten veränderten Ausführung verbesserte sich, im Vergleich mit der Scheidung mit 2 Proc. Kalkanwendung,

der Saftquotient um 0,62 Proc.,
der Nichtzuckerquotient um 0,90 Proc.

Die Reinigung durch Tannin, gegenüber der mit 3 Proc. Kalk, bewegte sich nur in geringen Differenzzahlen, es betrug durch Tannin

die Verbesserung des Saftquotienten = 0,43 Proc.,
„ „ „ Nichtzuckerquotienten = 0,62 Proc.

Wenn man die Werthzahlen berücksichtigt und dieselben als diejenigen Zahlen betrachtet, welche bei der Verarbeitung die mögliche Ausbeute ergeben, so steht die Tanninreinigung der Scheidung mit 2 und 3 Proc. Kalk ganz bedeutend nach.

Reinigung von Zuckersaft in Schleudern. Versetzt man nach J. Hignette (D. R. P. Nr. 78 629) Rübensaft mit Kalkmilch, so können sich in 100 Th. Saft 23 Th. Kalk lösen. Lässt man diese kalte Lösung stetig in eine geschlossene Centrifuge mit einer von einem Blechmantel umgebenen Siebtrommel einlaufen, welche mit grosser Geschwindigkeit rotirt, und führt gleichzeitig Kohlensäure ein, so bildet

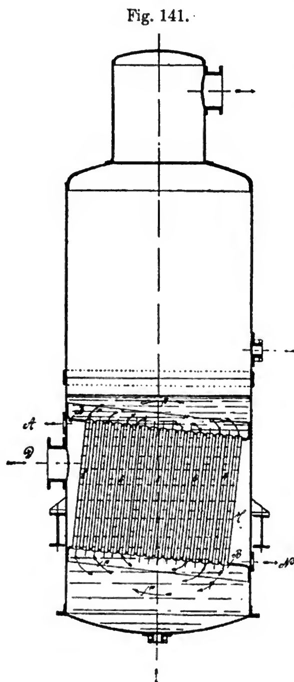
dieselbe mit dem in der Flüssigkeit gelösten Kalk kohlensauren Kalk, wobei gleichzeitig die eiweisshaltigen Stoffe des Saftes mit gefällt werden, und in Folge der Centrifugalkraft schlagen sich die zunächst im Saft suspendirten Niederschläge auf die Wandung der Trommel nieder, indem sie dabei die Farbstoffe und andere Verunreinigungen des Saftes mit sich reissen. Der aus der Centrifuge abfliessende Saft führt noch freie Kohlensäure mit sich, welche noch so lange, als sie mit Kalk in einem gewöhnlichen Saturateur oder in einer zweiten Centrifuge zusammenkommt, kohlensauren Kalk bildet. Die Klärung ist nach dem Absetzenlassen vollkommen und bleibend, weshalb auch nur so viel Kohlensäure in dem Saturateur oder der zweiten Centrifuge verwendet wird, als nothwendig ist, um mit dem vorhandenen Kalk kohlensauren Kalk zu bilden. Wegen der schnellen Fällung der stickstoffhaltigen Stoffe durch letzteren und durch die Centrifugalkraft ist eine nachherige Filtration überflüssig, und es soll deshalb der Kalk nicht ganz entfernt werden, sondern ein gewisser Kalkgehalt bis zu den letzten nothwendig werdenden Saturationen im Saft erhalten bleiben. Die aus der ersten Centrifuge ablaufende entfärbte Flüssigkeit soll noch Kohlensäure in solcher Menge enthalten, dass in einer zweiten Centrifuge sich noch einmal ein Niederschlag bilden kann, welcher eine vollständige Klärung und Entfärbung bewirkt; die freie Kohlensäure ist darum nothwendig, damit die in der Centrifuge durch den kohlensauren Kalk niedergeschlagenen färbenden Stoffe sich während ihrer Behandlung in der zweiten Centrifuge nicht wieder in dem Saft lösen.

Verhalten von schwefligsaurem Natron gegen kalkhaltige Zuckersäfte. Versetzt man nach A. Rümpler (D. Zucker. 1895, 49) einen heissen, kalkhaltigen Dicksaft mit so viel schwefligsaurem Natron, als dem Kalkgehalte, dem Aequivalentgewichte nach, entspricht, so entsteht ein feinkörniger, sich ausgezeichnet filtrirender Niederschlag von schwefligsaurem Kalke, während das Natron an Stelle des Kalkes im Safte verbleibt. Von den vorhandenen organischen Nichtzuckerstoffen wurden, soweit sie durch Bleizucker bez. Bleiessig fällbar sind, etwa 87,5 Proc. durch schwefligsaures Natron ausgeschieden. Nun sind aber die Kalkverbindungen dieser Stoffe in Zuckerlösungen löslich, sie können also nur dadurch ausgeschieden worden sein, dass das schwefligsaure Natron ihre Zusammensetzung verändert. Eine solche Einwirkung des schwefligsauren Natrons ist in verschiedener Weise denkbar. Es können Reductionen stattfinden, indem sich die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt, es könnte auch das Radical der schwefligen Säure substituirend in die organischen Säuren eintreten u. s. w., jedenfalls aber müssen sich neue Säuren bilden, deren Kalksalze im Safte unlöslich sind.

Die Verwendung von Baryt und Blei (S. 830) zur Saftreinigung ist verwerflich, desgl. die von Maumené (Sucr. ind. 45, 578) vorgeschlagenen Mittel: Chromsäure, Zinnchlorür, Bleisuperoxyd u. dgl.

Verdampfung. Beim Verdampfapparate von S. Lwowski (D. R. P. Nr. 82 755) sind die Rohrböden *B* (Fig. 141) geneigt angebracht. Dazu wird bemerkt, dass in den Heizrohren *h* bei gleicher Heizwirkung der einzelnen Rohre um so leichter Dampfblasen sich bilden und einen um so grösseren Raum einnehmen, als die Höhe der darüber befindlichen Flüssigkeit geringer ist. Es werden demnach die Rohre, welche in dem höher liegenden Theile des oberen geneigten Rohrbodens, also unter geringerem Flüssigkeitsdrucke ausmünden, mit Dampf in grösserem Maasse erfüllt sein und das Gewicht des in ihnen enthaltenen Gemisches von Dampf und Flüssigkeit wird geringer sein, als dies bei den Rohren der Fall ist, welche in den niedriger liegenden Theil des oberen Rohrbodens ausmünden, und es entsteht dadurch die Bewegung der zu verdampfenden Flüssigkeit in Richtung der gezeichneten Pfeile *p p*. Ferner wird bemerkt, dass die leichteren Gase und Dämpfe, welche sich erfahrungsmässig an den höchsten Stellen der Heizkammern ansammeln, wegen der geneigten Lage des oberen Bodens nach dem hochgelegenen Ausgangsstutzen *A* sich hinziehen, wo sie abgezogen werden. Die Niederschläge aus dem bei *D* eintretenden Heizdampfe fliessen auf der geneigten Ebene des unteren Bodens mit Leichtigkeit dem Ausgangsstutzen *N* zu.

Fig. 141.



Verdampf- oder Kochapparat von A. Haake (D. R. P. Nr. 78 805) ist dadurch gekennzeichnet, dass einer der Rohrböden oder die Rohrböden die Gestalt eines mit seiner Spitze nach unten gerichteten Kegelmantels besitzen.

Verdampfverfahren. Nach F. Tiemann (D. R. P. Nr. 80 203) soll man die Säfte, welche aus dem vorausgehenden Körper dem nächstfolgenden zugeführt werden, vorher auf die Verdampfungstemperatur des nächstfolgenden Körpers, ehe sie in denselben eintreten, herunterkühlen; dieses geschieht, indem man die von der Diffusionsbatterie kommenden

kühlen Rohsäfte in Röhrenkühlern stufenweise erst auf den zum letzten Körper gehenden, am wenigsten heissen Saft kühlend einwirken lässt und hierauf denselben Rohsaft auf die von einem zum anderen Körper gehenden Säfte, die von immer höherer Temperatur sind, durch gleiche Röhrenkühler ebenso wirken lässt. Die Säfte zwischen den einzelnen Körpern werden entsprechend dem immer wärmer werdenden Rohsaft in erforderlichem Maasse stufenweise heruntergekühlt. Der Arbeitsgang wäre bei einem Dreikörperapparat und für Zuckersäfte, statt deren auch andere Flüssigkeiten bezw. Lösungen in gleicher Weise behandelt werden können, folgender: In die von der Diffusionsbatterie zur Saturation führende Rohsaftleitung sind zwei Röhrenkühler hintereinander eingeschaltet; der Rohsaft geht durch die Rohre des ersten Röhrenkühlers in den zweiten Röhrenkühler gleichfalls durch die Rohre. Um die Rohre des ersten Kühlers wird der Saft aus dem zweiten in den dritten Verdampfkörper übergezogen und dadurch von 78° auf etwa 60° abgekühlt, um die Rohre des zweiten Kühlers wird der Saft aus dem ersten in den zweiten Körper übergezogen und hierdurch von 96° auf etwa 78° entsprechend durch den im ersten Röhrenkühler wärmer gewordenen Rohsaft abgekühlt. Sollte noch ein sog. Rohsaftvorwärmer in die Brüdenleitung des letzten Verdampfkörpers eingeschaltet sein, so wäre die hierdurch bedingte Erhöhung der Anfangstemperatur des Rohsaftes durch vermehrte Kühlflächen auszugleichen. — In vielen Fällen wird es schon genügen, nur den Saft, der zum letzten Verdampfkörper übergeführt wird, vermittels nur eines eingeschalteten Röhrenkühlers herunter zu kühlen, um die gewünschte Mehrleistung des Verdampfsystems zu erzielen, denn die durch den letzten Körper alsdann bedingte lebhaftere Condensation der Brüden aus dem vorhergehenden Körper bewirkt ein lebhafteres Kochen in dem gesammten Systeme.

Berieselungsvorrichtung. E. Theisen (D. R. P. Nr. 78 443 u. 78 860) beschreibt eine Ausführungsform der durch Pat. 75 014 geschützten Berieselungsvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass die schraubenförmig gewundenen Drähte mit weicherem Stoffe umsponnen oder aus weicherem Stoffe, z. B. Hanf, Baumwolle, Asbest und dergl., vollständig hergestellt sind.

Berieselungs-Verdampfapparat von E. Passburg (D. R. P. Nr. 83 529) ist dadurch gekennzeichnet, dass an den beiderseitig berieselten, senkrecht oder schräg gestellten Heizflächen *b* (Fig. 142 S. 816) unten mit Ausflussöffnungen versehene Auffangrinnen *R* angeordnet sind, um das Herabrieseln der zu verdampfenden Flüssigkeit zu verlangsamen und verspritzte Theile derselben aufzufangen. Der Eingang für den zur Heizung nothwendigen Dampf ist bei *H*, welcher in bekannter Weise durch Schlitze *s* in das Innere der Berieselungsbleche *b* einströmt und bei *m* als Condenswasser austritt. Der durch die Verdampfung entwickelte Brüden wird condensirt oder zum Heizen eines anderen Apparates verwendet, während die concentrirte Flüssigkeit bei *m* aus dem Apparat tritt. Die zu verdampfende Flüssigkeit beliebiger Temperatur kann entweder

in bekannter Weise durch Ueberlaufrinnen oder durch Spritzrohre *r* zugeführt werden.

Vacuumkochapparat von Gebr. Forstreuter (D. R. P. Nr. 79 125) enthält feststehende wagerechte, als Heizkörper dienende

Fig. 142.

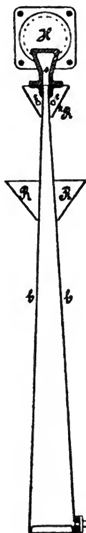
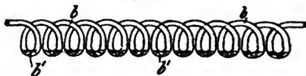


Fig. 143.



Rohrspiralen *b* (Fig. 143), die so eng gehalten und derartig eng gewunden sind, dass in den unteren Theilen der Windungen bei b^1 sich sammelndes Dampfwasser Wassersäcke bildet, welche die Heizdämpfe, um nach dem Auslass zu gelangen, zu durchstreichen gezwungen sind, um durch Verzögerung des Durchgangs der Dämpfe durch die Rohrspiralen eine erhöhte Wärmeausnutzung zu erzielen und den Betrieb des Vacuums auch mit hochgespannten Frischdämpfen vortheilhaft zu ermöglichen, wobei durch Anordnung von Rührarmen der Kochapparat auch als Sudmaische benutzt werden kann.

Verdampfapparat. J. Hummer und O. Spillern-Spitzer (D. R. P. Nr. 82 775) empfehlen bei einem Mehrkörper-Verdampfapparat, wobei die Verdampfkörper in ein und demselben Gehäuse untergebracht sind, dessen kastenförmige Berieselungselemente aus Rieselflächen, welche, den ganzen Raum zwischen den Wänden des Gehäuses ausgeschlossen, die Oeffnungen für Saftdämpfe einnehmen, Dampfschlussplatte und Trägern gebildet werden, und mit Ueberfallstutzen versehen und behufs Führung der Heizdämpfe in senkrechter Richtung zur Rieselung, die Vorrichtungen für Regelung der Circulation des Saftes. (Patentanspruch.)

Verdampfapparat von H. Karlik (Oesterr. Zucker. 1895, *840).

Verdampfapparat von S. M. Lillie (D. R. P. Nr. 82 180). In dem Auslassrohre eines Verdampfapparates ist ein Ventil angebracht, welches durch die Einwirkung einer von der ausfliessenden Flüssigkeit selbst gebildeten Flüssigkeitssäule, welche einer Wassersäule von bestimmter Höhe entgegenwirkt, mehr oder weniger geöffnet oder geschlossen wird. Durch dieses Ventil wird die Geschwindigkeit der den Verdampfapparat ständig durchfliessenden Lösung und damit auch der Grad der Concentration, welchen diese während des Verweilens im Verdampfapparate erlangt, selbstthätig geregelt, indem durch das spec. Gewicht der fertig concentrirten Lösung die Einstellung des Ventils und damit die Geschwindigkeit der Lösung selbst beeinflusst wird. Das

Ventil kann z. B. mit einer unter der Einwirkung der Flüssigkeitssäule stehenden, in einer geschlossenen Kammer angebrachten Membran verbunden sein, welche auf ihrer Oberseite durch den Druck einer ihrer Höhe nach regulirbaren Wassersäule belastet ist. Letztere kann auch durch einen belasteten Hebelarm ersetzt werden.

Saftfänger. P. Horsin-Déon (Z. Zucker. 1895, 767) will im Saftfänger die Bläschen des Dampfes zerstören.

Verdampfapparate und Verdampfstationen. Nach H. Jelinek (Z. Böhmen 19, 151, 201 u. 312) war der Transmissionscoëfficient eines Messingrohres bei Dampfheizung für Wasserverdampfung 116 bis 166 w, bei einer zweiten Versuchsreihe 117 bis 152 w für 1 qm und Minute.

Verhalten lufthaltiger Wasserdämpfe in den Verdampfapparaten. H. Claassen (Z. Zucker. 1895, 675) zeigt, dass Luft in den Heizräumen der Verdampfapparate sehr ungünstig wirkt und daher abgeleitet werden muss.

Verdampfapparate. Nach H. Claassen (Z. Zucker. 1895, 1 u. 517) kann man Holzstäbe zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit in die Heizrohre einhängen. Beachtenswerth ist: Verwendung der Stäbe nur in den ersten zwei Körpern eines Dreikörperapparates, Reinigung der Apparate durch kräftiges Auskochen mit Sodalösung und darauf folgendem kurzen Auskochen mit ungefähr 0,5proc. Salzsäure und schliesslich sorgsames Ausspülen oder besser Auffüllen der Apparate mit Wasser nach dem Auskochen mit Säure. Selbstverständlich würde es mehr zu empfehlen sein, hohle Metallstäbe anstatt der Holzstäbe, welche immerhin einer ganz allmählichen Zersetzung unterliegen, zu nehmen, wenn die Kostenfrage nicht in Betracht käme. Ein Holzstab von 35 mm Durchmesser und 1400 mm Länge, fertig in die Heizrohre eingehängt, kostet nur etwa 0,25 Mk., dagegen kostet ein entsprechender Eisenstab aus Eisenrohr hergestellt etwa 1,50 Mk., emaillirt jedenfalls 0,25 bis 0,30 Mk. mehr und Messingstäbe 3,00 bis 3,50 Mk. Für einen Apparat mit 1000 Heizrohren kosten daher Holzstäbe 250 Mk., Eisenstäbe 1500 Mk., emaillirt bis zu 2000 Mk. und Messingstäbe 3000 bis 3500 Mk.

Kochversuche von J. Pokorny (Z. Böhmen 20, 1) mit Dicksaft im Vacuum ergaben für 1 qm, 1 Minute und 1° Temperaturdifferenz anfangs 24 w Uebertragung, mit zunehmender Concentration schliesslich nur 6 w.

Wärmeverluste, welche der Saft bei der Verarbeitung erleidet, untersuchte J. Pokorny (Z. Böhmen 19, 495; Z. angew. 1895, 519).

Ammoniak in Zuckerfabriken. Nach Versuchen von J. Hudec (Z. Böhmen 19, 339) in der Zuckerfabrik Kremsier enthielt das Condensat vom I. Körper bei normaler Temperatur in 100 cc im Mittel 0,0432 g NH_3; die gemischten Condenswässer vom I. und II. Körper enthielten in 100 cc bei normaler Temperatur im Mittel

0,0320 g NH_3. Aus 100 hk verarbeiteter Rübe wurden (den Analysen nach gerechnet) 133 hl bez. 117,8 hl Dünnsaft gewonnen. Von dieser Saftmenge wurden auf der ganzen Station 109 hl Wasser verdampft. Abgesehen von einigen geringen Abweichungen verdampft jeder Robert-Körper etwa 32,3 hl Wasser. Aus diesen 32,3 hl verdampften Wassers entweicht aus dem ersten Körper 1,40 k NH_3. Nimmt man an, dass in 100 cc des Gemisches enthalten waren: 500 cc Wasser aus I. und 50 cc Wasser aus II. Körper, so enthielt das Wasser dieses Körpers in 100 cc 0,0208 g NH_3. In den verdampften 32,3 hl Wasser des II. Körpers entwich daher 0,65 k NH_3. Das Ammoniak der beiden Körper (2,05 k) nimmt bei 100° und gewöhnlichem Drucke 48 hl Raum ein und kommt daher auf je 3300 Th. Dampf 1 Th. Ammoniakgas.

Ausscheidung aus dem vierten Körper eines Verdampfapparates bestand nach R. Salich (Oesterr. Zucker. 1895, 37) wesentlich aus Kieselsäure. Der von der Fabrik verwandte Kalkstein hatte folgende Zusammensetzung:

Wasser	0,04 Proc.
Bituminöse Stoffe	0,17
Sand	3,28
Eisenoxyd + Thonerde	0,44
Lösliche Kieselsäure (SiO_2)	0,16
Kohlensaure Magnesia	0,56
Kohlensaurer Kalk	95,07
Alkalien + Verluste	0,28

Zusammensetzung des gebrannten Kalkes:

Wasser	14,61 Proc.
Lösliche Kieselsäure	1,03
Eisenoxyd + Thonerde	0,71
Kohlensaurer Kalk	4,45
Schwefelsaurer Kalk	0,31
Calciumoxyd	77,53
Magnesia	0,84
Alkalien + Verluste	0,52

Der hohe Gehalt des gebrannten Kalkes an gelöster Kieselsäure scheint also diese Incrustation veranlasst zu haben.

Vivien (Bull. Assoc. 12, 526) fand für die einzelnen Bestandtheile der verschiedenen Incrustationen aus Verdampfapparaten nachstehende Grenzwerthe:

Kohlensaurer Kalk	0,13 bis	2,80 Proc.
Oxalsaurer Kalk	0,20	15,50
Organische Stoffe	6,00	25,50
Schwefelsaurer Kalk	0,50	14,25
Kieselsäure	2,00	83,00
Eisenoxyd + Thonerde	0,20	5,00

Danach sind es aber hauptsächlich nur schwefelsaurer Kalk, Kieselsäure, Eisen- und Aluminiumverbindungen, welche so harte Ablagerungen bilden, dass sie nur durch Abkratzen entfernt werden können, indem sie allen Säuren und Alkalien widerstehen. Diese Verbindungen werden

aber in äusserst seltenen Fällen durch die Rübe in den Betrieb gebracht, dagegen kann man beinahe immer eine grosse Aehnlichkeit zwischen der Zusammensetzung dieser Ablagerungen und jener des Abdampfrückstandes des Betriebswassers beobachten. Vivien hält daher letzteres als die Hauptursache solcher Incrustationen, jedoch kann manchmal die Ursache derselben in den Verunreinigungen, welche durch Kalkstein und Koks in den Saft gebracht werden, liegen. Vivien erwähnt eine Fabrik, welche ihr Wasser aus einem seichten Brunnen nahm, der Sickerwasser aus einem benachbarten Flusse empfing. Dieser Brunnen lieferte das gesammte Betriebswasser und man bemerkte nie einen Niederschlag, weder im Verdampfapparat noch in den Luftpumpen. Im folgenden Jahre war man jedoch genöthigt, seine Zuflucht zu einem Tiefquellenbrunnen zu nehmen. Sofort zeigten sich Incrustationen und man musste den Verdampfapparat jede Woche reinigen, während im vorhergegangenen Jahre während der ganzen Betriebszeit eine Reinigung nicht nöthig war.

Das schwere Kochen der Säfte wird nach A. Rümpler (D. Zucker. 1895, 1139) durch Kalksalze veranlasst. Dagegen zeigt C. Polster (das. S. 1070), dass die Kalksalze das schwere Kochen nicht deutlich nachweisbar beeinflussen. Dicksäfte von geringem Kalkgehalte (0,03) und solche von bedeutender Kalkmenge (0,28) haben sich in vielen Fällen gleich gut verkochen lassen, während andererseits auch wieder bei geringem Kalkgehalte schwereres Kochen beobachtet wurde.

Zuckergewinnung. Sudmaischen bespricht O. Vibrans (D. Zucker. 1895, 613).

Krystallisation des Zuckers in Füllmassen. F. Verbiese (Sucr. ind. 45, 665) empfiehlt den Siedepunktdichtigkeitsmesser von Curin (vgl. N. Rübenz. 35, 153). — Krystallisationsbehälter für Nachproductfüllmassen von W. Huch (D. R. P. Nr. 79 387) ist mit Rührwerk versehen.

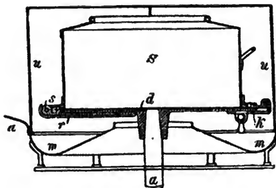
Krystallisation in Bewegung. G. Prober (D. Zucker. 1895, 414) empfiehlt die Krystallisirgefässe halbstündig in Umdrehung zu versetzen. H. Jelinek (das. S. 415) ist nicht davon erbaut. — Nach A. Herzfeld (das. S. 1101) soll man darauf hinarbeiten, in der Sudmaische möglichst ausschliesslich das vorhandene Korn wachsen zu lassen, also gerade so Korn zu bilden wie jetzt im Vacuum, weil man dann stets leichtschleuderbaren Zucker erhält.

Schaumkrystallisation nach Heydecke empfiehlt O. Köhler (D. Zucker. 1895, 1373). Bei der alten Arbeit des Blankkochens und Stehenlassens der Füllmasse sinken die anfangs entstehenden Zuckerkrystalle je nach der Beschaffenheit der Masse schneller oder langsamer nach unten, durchwandern hierbei immer neue übersättigte Syruptheilchen und wachsen auf diese Weise, bis sie auf dem Boden des Gefässes angelangt sind und dicht übereinander lagern. Je nachdem nun der Erstkrystall an der Oberfläche der Masse oder weiter unten entstanden ist, hat er einen längeren bezw. kürzeren Weg zurückzulegen; die Grösse der einzelnen Krystalle wird verschieden ausfallen; man wird

grosse und kleine Krystalle erhalten. Liegen die Krystalle einmal auf dem Boden des Gefässes dicht aufeinander, so sind sie von nur wenig Nährflüssigkeit umgeben, welche in kurzer Zeit aufgezehrt ist; der Krystall kann nicht mehr wachsen, trotzdem sich über demselben ein Syrup befindet, welcher noch übersättigt ist und an vorhandene Krystalle noch leicht Zucker abgeben könnte. Man erhält demnach auf diese Weise eine verhältnissmässig niedrige Ausbeute in unverhältnissmässig langer Zeit. Anders ist es bei der Schaumkrystallisation. Durch das Behandeln der Füllmasse mit Luft wird eine Masse gebildet, welche aus einem Gemenge von Syruptheilchen besteht, zwischen denen sich unzählige kleine Luftbläschen befinden. In den Syruptheilchen, welche sämmtlich übersättigt sind, bilden sich die einzelnen Zuckerkrystalle und können von der sie umgebenden Nährflüssigkeit wachsen; die Luftbläschen verhindern ein Untersinken der Krystalle und halten dieselben in der Schwebe, so dass die ganze Masse auch am Ende der Krystallisation gleichmässig mit Krystallen durchsetzt ist, gleichwie dies durch fortgesetztes Rühren bei der Krystallisation in Bewegung erzielt wird. Jeder Krystall hat demnach eine bestimmte Menge Nährflüssigkeit zur Verfügung und nutzt dieselbe vollständig aus; man wird also nicht verschieden grosse, sondern gleichmässige Krystalle erhalten. Dies ist auch vollkommen durch die Versuche erwiesen worden, indem bei der Schaumkrystallisation ein schönes, gleichmässiges Mittelkorn erhalten wurde.

Schleuderapparat von Loschelder & Korting (D. R. P. Nr. 82 198). Der besonders für die Zucker- und Stärkefabrikation bestimmte Schleuderkessel *S* (Fig. 144) ist vermittels eines Gelenks *s* mit einem zwischen Leisten geführten Schieber *r* der Drehscheibe *d* verbunden und lässt sich vermöge dieser Einrichtung zur Entleerung von der Drehscheibe emporrichten, durch Herausziehen des Schiebers etwas von ihr abziehen und umkippen. Arme *a* an der Sammelmulde *m* dienen zur Stütze des Kessels. Der Auffangmantel *u* wird, damit er beim Umkippen des Schleuderkessels nicht hinderlich ist, an der betreffenden Seite nach Art einer Thür geöffnet oder ganz aufgehoben. Während des Centrifugirens wird der Kessel durch eine Klinke *k* mit der Drehscheibe verbunden.

Fig. 144.



Ununterbrochen wirkende Trennungsschleuder von W. P. Abell (D. R. P. Nr. 78 559). — Schleuder zur Erzeugung von Zuckerplatten von H. Schmolka (D. R. P. Nr. 79 344).

Zum Trennen der Zuckerkrystalle der Füllmasse von der Melasse soll nach L. C. Liebermann und Bojanowsky (D. R. P. Nr. 78 653) die Füllmasse mit 50 bis 70 Proc. Melasse ein-

gemaischt und mittels comprimirter Luft in eine Filterpresse getrieben und in derselben nach Ablaufen der Melasse mit Klärsel gedeckt werden, worauf der so erhaltene Krystallzucker in einer Trockenstube getrocknet wird.

Zur Abscheidung des Syrups werden nach W. Lauke (D. R. P. Nr. 81 299) eingekochte Zuckerabläufe (Nachproductfüllmassen) in verschliessbaren Gefässen, welche mit mehreren Stutzen (für Pressluft, Luftleer, Syrupabfluss u. s. w.) und mit Doppelmantel zum Anwärmen versehen sind, der Krystallisation überlassen, indem sie, um den Syrup dünnflüssig zu erhalten, ununterbrochen angewärmt werden. Nachdem der Zucker auskrystallisirt ist, wird Pressluft auf die Mischung gestellt, um den Syrup durch die am Boden des Gefässes befindlichen Ablassstutzen abzudrücken. Darauf werden die Ablassstutzen geschlossen und der zurückgebliebene poröse Zuckerblock wird entweder trocken entfernt oder aber aufgelöst und die erhaltene Zuckerlösung, welche einen Reinheitsquotienten von 90 und darüber zeigt, mit Dicksaft oder direct verkocht.

Der Apparat zur Abscheidung des Zuckers von J. Drummond (D. R. P. Nr. 80412) besitzt eine drehbare Tellerscheibe mit Siebauflager, auf welcher Zuckerfüllmasse in gleichmässiger Schicht ausgebreitet durch Druckluftkammern geführt wird. Neu ist die Anordnung eines Schaltgetriebes, um der hier fächerartig gestalteten Tellerscheibe eine absatzweise Drehung zu ertheilen, sowie die mittels Curvenschubes bewirkte Steuerung der Zulasshähne oder Abschlussorgane in der Weise, dass die Oeffnung nur während der Einstellungslagen der einzelnen Füllräume stattfindet und von zwei verschiedenen Druckluftkammern zugehörigen Abschlussorganen stets das eine geöffnet sein kann, während das andere geschlossen ist.

Zur Wiedergewinnung und Umschmelzung des in Schleudersyrup enthaltenen Krystallzuckers werden nach V. Brenez (D. R. P. Nr. 79 318) in den üblichen Krystallisirpfannen für Nachproducte mehrere Reihen von Siebrohren über einander angeordnet, durch welche nach der Krystallisation der Syrup abgelassen wird, während der Zucker durch die Siebrohre zurückgehalten wird. Die Siebrohre sind in die Wände der Pfanne eingedichtet und von einem Mantel aus Metallgaze umgeben. Ferner ist in jedes Rohr ein verschlossenes Rohr eingeschoben, so dass nur ein ringförmiger Raum entsteht, um den stetigen und regelmässigen Abfluss zu sichern. In die inneren Rohre kann man Dampf eintreten lassen, was beim Herausnehmen nöthig werden kann. Die Siebrohre können mit einem Vacuum verbunden werden, um den Syrup vom Zucker abzusaugen.

Centrifugenausbeute. H. C. Prinsen-Geerligs[1]) bemerkt, dass Füllmassen, welche augenscheinlich dieselbe Zusammensetzung haben, oft sehr verschiedene Ausbeuten geben. Aus der gewöhn-

1) Archief voor de Java suiker industrie 1895, 50; Oesterr. Zucker. 1895, 646.

lichen Füllmassenanalyse ist nicht viel zu machen, denn aus der Polarisation, dem Invertzuckergehalt, der Dichte, der daraus berechneten Trockensubstanz in Reinheitsquotienten ausgedrückt, ist wenig zu entnehmen; wenn man auch die Menge des vorhandenen Zuckers kennt, weiss man doch nicht, wie viel davon in Krystallform und wie viel im Syrup vorhanden ist, so dass eine hochpolarisirende Füllmasse allein deshalb eine geringe Ausbeute geben kann, weil ein grosser Theil des Zuckers in gelöster Form vorkommt und nur ein verhältnissmässig geringer Antheil in Krystallform. — Auf die mitgetheilten Versuche sei verwiesen. — Schon während des Verkochens ist dafür zu sorgen, dass so wenig als möglich falsches Korn entsteht, dessenungeachtet kann noch beim Abkühlen sich Feinkorn bilden, was beim Schleudern Verluste zur Folge hat. Dies ist noch in viel stärkerem Maasse bei Nachproductfüllmassen, die nicht auf Korn, sondern blank gekocht werden, der Fall. Hierbei kann der Kocher nicht viel thun, ausser von Zeit zu Zeit abfüllen und zu warten wie das Korn ausfällt, was von der Krystallisationsdauer und der Art der Füllmasse abhängt. — Im Allgemeinen krystallisiren die Zucker aus einer zähen Füllmasse in kleineren Krystallen, als in beweglichen Füllmassen. Die Grösse des Korns ist daher vornehmlich von der physikalischen Beschaffenheit der Mutterlauge abhängig. Diese gilt theilweise auch für Erstproductfüllmassen. Je unreiner die Füllmasse ist, desto kleiner wird das beim Abkühlen auskrystallisirende Korn, und desto mehr Mühe und Verluste gibt sie beim Schleudern. Wenn man sehr viel Glucose enthaltende Füllmassen verarbeitet, wird man besser thun, nicht auf die Nachkrystallisation zu warten, sondern direct aus dem Vacuum zu schleudern; bei reinen Füllmassen wäre es schade, da der nachkrystallisirende Zucker sich an das erste Korn anhaftet und so die Ausbeute erhöht. Da nun die Form des Krystalles als wichtigster Factor bei der Centrifugenausbeute erkannt ist, so ist es sehr erklärlich, warum bei einzelnen Versuchen mehr Korn verloren ging, nachdem hier wenig stark verkocht war. In Wirklichkeit enthielt die Füllmasse 11 ungefähr 50 Proc. Syrup, der beim Abkühlen ablief und sich in einer Schicht sammelte, weil er keine Haltpunkte an schon vorhandenen Krystallen hatte. Der gesammte Zucker krystallisirt in einer dicken Flüssigkeit, wenn sie nicht schon Krystalle enthielt, unter den meist günstigsten Verhältnissen aus, um feines Korn zu erhalten. Die Folgen sind grosser Verlust beim Schleudern und ein grosser Verbrauch von Deckflüssigkeit. Am meisten und in viel besserer Form krystallisiren die stramm verkochten Füllmassen bis zu einer gewissen Grenze. Beim Kochen von Erstproductfüllmassen soll daher weder zu stramm noch zu leicht verkocht werden, je reiner desto strammer. Bei den Säften, wie sie in Westjava vorkommen, soll eine Füllmasse von 85 bis 89 Reinheitsquotient, einem Wassergehalt von 9 Proc., entsprechend 94 Brix, die beste Ausbeute geben. — Je schneller die Abkühlung, desto zäher der Syrup, je grösser der Gehalt an Kalksalzen, desto kleiner und feiner das Korn, desto schlechter die Ausbeute. Sowohl bei Erst- als bei Nach-

productfüllmassen sind es mehr mechanische als chemische Ursachen, die die grosse Verschiedenheit in der Ausbeute verursachen, und das ist günstiger, denn die mechanischen Ursachen hat man in der Hand und Gelegenheit sie auszubessern, was nicht so leicht der Fall ist, wenn die Differenzen chemischer Art wären.

Graufärbung der Rohzucker 1. Productes. Nach A. Herzfeld und W. Goldbach (Z. Zucker. 1895, 689) sind Eisenverbindungen die wesentlichste Ursache der Färbung. Versuche ergaben, dass kohlensaures Eisenoxydul durch Zuckerkalk nicht in Lösung gebracht wird, dagegen mit grosser Leichtigkeit besonders in der Hitze Oxydhydrat. Sobald also der Schlamm noch Zuckerkalk enthält, wird bei Anwesenheit von gefälltem Eisenoxydhydrat auch letzteres während der Filtration wieder in den Saft zurückgelangen können. — C. Scheibler (N. Rübenz. 35, 122) macht dazu Bemerkungen.

Rothfärbung von Rohzucker. O. Köhler (Z. Zucker. 1895, 866) bestätigt, dass die röthliche Farbe der sog. graugefärbten Zucker thatsächlich auf die Gegenwart von Eisenverbindungen zurückzuführen ist, da nach dem Zerlegen der Eisensalze in die betreffenden Kalkverbindungen die röthliche Farbe verschwindet, dass aber diese Verbindungen nur theilweise und nicht vollständig durch Kochen mit Kalkhydrat zersetzt werden, sondern erst durch sorgfältiges Behandeln mit Kohlensäure und Fällen des Eisens als Carbonat, jedoch nur bei Gegenwart von Kalk; es war nicht möglich, die Eisensalze mittels blossen Durchleitens von Kohlensäure durch die Lösung des Zuckers zu zerlegen, sondern erst bei Gegenwart von Kalk. Eine andere Frage bleibt immer noch die, auf welche Weise sich diese löslichen Eisensalze bilden, ob sie hauptsächlich bei Trockenscheidung oder auch bei nasser Scheidung entstehen; vorläufig ist aus den Untersuchungen der Schluss zu ziehen, dass die bei der Scheidung entstandenen Eisensalze beim nachherigen Behandeln mit Kalkhydrat und sorgfältiger zweiter Saturation zerlegt werden, das Eisen als kohlensaures Salz gefällt wird, und hierdurch die röthliche Farbe der Zucker verschwindet.

Zuckerreinigung. Batterie zum systematischen Auswaschen von Zucker. Nach R. Fölsche (D. R. P. Nr. 80 694) werden die Waschgefässe oder Wannen treppenartig angeordnet und sind mit einer Rohrleitung versehen, welche nur an der untersten Wanne mit einer Pumpe oder einer Vorrichtung zum Heben des Syrups durch Druckluft combinirt ist. Am Nutschrohre der Wannen ist ein Schwimmerventil-Verschluss angebracht, welcher das Nutschrohr schliesst, sobald eine bestimmte Menge Syrup abgesaugt ist.

Vorrichtungen zum stetigen Raffiniren von Zucker. L. E. A. Prangey (D. R. P. Nr. 79 812 u. 80 213) empfiehlt zur Ausführung des Verfahrens Pat. 42 754 die Kästen, welche über dem Wege der Zuckertafeln angeordnet waren und zur Aufnahme warmer Flüssigkeit sowie kalter Luft zum Trocknen und Abkühlen des Zuckers dienten, durch einen Deckel zu ersetzen, welcher mit Glasfenstern und einer

Wärmeschlange zum Erhitzen der Luft versehen ist, welche in Folge der unter den Zuckertafeln wirkenden Luftverdünnung zur Trocknung durch sie hindurchgesaugt wird. Der Füllbehälter für Zuckerfüllmasse, aus welchem sie zum Raffiniren auf das endlose Transporttuch gelangt, ist jetzt unten ganz offen, damit die Füllmasse frei auf das Tuch fällt, um Zuckertafeln von grösserer Gleichmässigkeit und ohne Risse zu erhalten.

Ferner D. R. P. Nr. 80 214 u. 80 215. Unterhalb des Transporttuches, welches die zu raffinirende Zuckermasse durch den Apparat führt, sind mehrere Trichter mit Abschlussschiebern angebracht, welche mit einer Saugleitung in Verbindung stehen, um kalte oder warme Luft sowie Klärsel durch die Zuckermasse treiben zu können. Die Luftverdünnung in den einzelnen Trichtern kann unabhängig von einander geregelt werden, ebenso kann man verschiedene Gruppen der Trichter durch getrennte Sammelrohre verbinden, um die verschiedenen Abgangsflüssigkeiten getrennt zu sammeln. — Bei der empfohlenen Maschine ist nur ein einziger beweglicher Tisch ohne Ende für die Zuckerplatten vorhanden, so dass diese auf dem grössten Theil ihres Weges sichtbar bleiben. Der obere Theil des Tisches gleitet auf rostartigen Stäben, welche theilweise voll, theilweise hohl sind. Seine Ränder werden in seitlichen Nuten geführt, und seine Spannung wird durch eine horizontal verschiebbare Endtrommel regulirt.

Unbestimmbare Verluste in der Zuckerfabrikation bespricht sehr ausführlich H. Pellet (N. Rübenz. 35, 253):

1. Es unterliegt keinem Zweifel, dass, wenn man in der angegebenen Weise eine chemische Controle bei der Fabrikation, namentlich bei der Bestimmung des in den Betrieb eingehenden Zuckers ausübt, man keine unbestimmbaren Verluste von 1 und 1,20 Proc. mehr haben kann, sondern dieselben werden weit geringer sein.

2. Dass auch noch von dieser geringeren Zahl der unbestimmbaren Verluste ein wichtiger Theil bestimmt werden kann, welcher herrührt:

a) Von der Einwirkung des Kalkes beim Eintritt und Austritt des gereinigten Saftes bei der wässerigen Polarisation.

b) Von den Zuckerverlusten bei den verschiedenen Stationen in der Fabrikation, namentlich in den Tüchern der Filterpressen und der mechanischen Filter für Säfte und Syrupe, von dem in den Säcken im Ueberschuss vorhandenen Zucker und von der Zersetzung des Zuckers während seiner Concentration.

3. Dass die Ziffer der wirklich unbestimmbaren Zuckerverluste auf 0,10 oder 0,20 herabgemindert wird, welche nicht allein mit der Zahl des während der Verdampfung mitgerissenen Zuckers übereinstimmt, den man durch geeignete Einrichtungen direct bestimmen kann, sondern auch mit allem in den verschiedenen Manipulationen der Säfte, der Syrupe, der Füllmassen und dem Schlamm mechanisch verloren gegangenen Zucker gleichwerthig ist.

Diese mechanischen Verluste sind schwer zu bestimmen, aber zu ihnen gehören auch noch die Mengen von Zucker, die in Form verschiedener, gewöhnlich nicht analysirter und nicht gewogener Rückstände, weggeführt oder als Waschwasser weggegossen worden, nachdem diese Niederschläge mit Substanzen behandelt worden sind, durch welche sie gelöst werden.

H. Claassen (Z. Zucker. 1895, 1084) widerlegt die Pellet'schen Ausführungen sehr scharf.

Vorrichtung an Schleudern zur Erzeugung von Zuckerplatten nach dem sog. Ringsystem von H. Schmolka (D. R. P. Nr. 79 344).

Presse zur Herstellung von Platten oder Streifen aus Zucker o. dgl. von R. Pzillas (D. R. P. Nr. 80 726). Die Füllung der Formen und die Stärke der Pressung kann von einander unabhängig während des Ganges der Maschine verändert werden, was dadurch geschieht, dass die das Anpressen vermittelnden Schubstangen verlängert bez. verkürzt werden und die Pressstempel gleichzeitig bei Drehung der Trommel auf verstellbare Curvenscheiben auflaufen und dadurch die Füllung der Formen regeln.

Zerkleinerungsvorrichtung mit vorgelegtem Sieb für Zucker von F. May (D. R. P. Nr. 78 307).

Manoury's Verfahren „Zucker und Melasse" besprechen H. Manoury (J. sucre 36, 45), Légier (Sucr. ind. 46, 437 u. 624), Sachs (Sucr. belge 24, 115), Herzfeld (Z. Zucker. 1895, 902). Der auf 25° Bé. eingedickte Saft wird in das Vacuum eingezogen und das Verkochen auf Korn in gewöhnlicher Art und Weise so geleitet, dass, wenn das Korn ausgebildet ist, das Vacuum bis zu $^2/_3$ seines Rauminhaltes gefüllt ist. In diesem Augenblicke wird derjenige Syrup zugezogen, der einen hohen Quotienten besitzt und von der Centrifugenarbeit des vorhergehenden Sudes auf Krystallwaare geschleuderten weissen Zuckers Nr. 3 herrührt. Sodann zieht man noch eine bestimmte Menge Ablauf von niedrigem Quotienten (égouts pauvres) zu, der vorher entsprechend vorgewärmt wurde. Hierauf wird der Sud so stramm als möglich eingekocht. Der Ablauf mit niederem Quotienten dient dazu, um den Sud leichtflüssig zu machen. Zu Ende der Operation hat man den sämmtlichen Zucker in Form von weissen Krystallen angewachsen durch den zugezogenen feinen Ablauf, schwimmend in der Mutterlauge, welche mit Melasse identisch ist. — Es ist also nicht nennenswerth verschieden von dem Kuthe'schen Verfahren (vgl. J. 1891, 853).

Syrup. Herstellung klar bleibender Speisesyrupe. A. Herzfeld und G. Möller (Z. Zucker. 1895, 693) geben folgende Analysen von käuflichen Speisesyrupen: siehe Tabelle S. 826.

Versuche ergaben, dass man bei reinen Speisesyrupen die Krystallisation dadurch hindern kann, dass man das Verhältniss von Rohr- und Invertzucker in demselben so gestaltet, dass annähernd gleiche Theile Rohr- und Invertzucker vorhanden sind. Derartige Syrupe werden auch bei 76° Brixgehalt bei sehr langer Aufbewahrung keine Ausscheidung von Glucose oder Saccharose zeigen. Man wird also bei der Bereitung von Speisesyrupen zweckmässig so verfahren, dass man von Anfang an unvollständig invertirt, wozu sich die schon von Dubrunfaut empfohlene Wein- oder Citronensäure mehr empfehlen dürfte, als Mineralsäuren. Oder aber man kann vollständig invertirte Syrupe von 60° Brix herstellen und darin nach dem Neutralisiren, kalt oder warm, so viel Saccharose lösen, dass dadurch Syrupe von 75 bis 76° Brix entstehen, diese

	I Flüssige Raffinade von Sachsenröder & Gottfried	II Speisesyrup von Meyer-Tangermünde	III Unreiner Syrup einer Saftfabrik	IV Reiner Syrup einer Saftfabrik
Brix	76,0	—	78,7	79,2
Dir. Pol	29,30	23,50	18,10	20,60
J_{20}	−24,30	−16,40	−20,55	−16,95
Zucker Clerget	40,40	30,07	29,13	27,89
Invertzucker optisch berechnet	35,71	21,0	—	—
Invertzucker mit Kupferlösung	30,0	46,38	39,18	46,87
Gesammtzucker als Saccharose mit Kupferlösung	74,60	73,51	68,0	75,5
Daraus Saccharose	37,55	29,0	30,77	30,97
Asche	0,122	0,111 woven 0,04 Chlor,	3,75	0,15
Bemerkungen:	hält sich ohne Trübung	krystallisirt sehr bald und erstarrt dabei völlig	krystallisirt ziemlich stark	krystallisirt etwas langsamer als III.

enthalten dann Invertzucker und Rohrzucker in dem richtigen Verhältnisse 1 : 1. Bei Herstellung unreiner Syrupe hat man damit zu rechnen, dass geringe Mengen Salze, Zucker oder Glucose ausfällend, grössere lösend wirken können. Das Optimum für das Verhältniss von Invertzucker zu Saccharose kann dadurch eine Verschiebung erfahren, in welcher Richtung wäre durch besondere Versuche festzustellen. Doch liegt es auf der Hand, dass sich hierfür allgemein gültige Regeln nicht aufstellen lassen, sondern dass man darauf angewiesen sein wird, im Einzelfalle durch Probiren das richtige Verhältniss ausfindig zu machen. Die Speisesyrupfabriken dürften deshalb gut thun, regelmässig den Gehalt ihrer Producte an Invert- und Rohrzucker festzustellen und darauf zu achten, dass das einmal ermittelte Optimum in dem Verhältniss der beiden Bestandtheile für eine bestimmte Syrupqualität stets innegehalten wird. — Endlich wird darauf zu achten sein, dass das fertige Product nicht so sauer reagirt, dass nachträglich die Inversion noch allmählich fortschreitet, da sonst mit der Zeit das richtige Verhältniss zwischen Rohr- und Invertzucker beseitigt wird und demzufolge die Glucose auskrystallisiren muss.

Herstellung von Rübensyrup. Nach F. H. Werner (D. R. P. Nr. 83 091) werden nach den bisher zur Herstellung von Rübensaft oder Rübensyrup (Rübensaftsyrup) üblichen Verfahren, wie es von den gegenwärtig in Deutschland vorhandenen 14 Rübensaft-Fabriken ohne Ausnahme ausgeführt wird, die zu verarbeitenden Rüben in Diffuseuren oder Kochfässern, wie sie bei der Zuckerfabrikation angewendet werden, durch direct einströmenden Dampf gar gekocht, darauf ausgepresst, worauf der erhaltene Saft in offenen Pfannen, Vacuums oder Ver-

dampfapparaten eingedickt wird. Hierbei liefert der in das Kochfass ununterbrochen einströmende Dampf eine grosse Menge Condenswasser, welches sich mit dem inzwischen aus der Rübe in Folge der Dämpfung austretenden Saft vermischt. Das Condenswasser selbst, wie das aus dem Dampfkessel mit dem Dampfstrom fortgerissene Wasser, auch Oel u. dgl., haben aber einen widerlichen Geschmack und beeinträchtigen dadurch die Qualität und Bekömmlichkeit des Saftes, was unter Umständen gesundheitsschädlich sein kann. Der grösste Uebelstand dieses Verfahrens aber liegt darin, dass wegen der beim Dämpfen in beträchtlicher Menge in den Saft übergehenden Alkalien die Qualität des Saftes verschlechtert wird, so dass man sogar einen Theil des Saftes anfänglich abfliessen lassen muss, wodurch ein wesentlicher Verlust entsteht. Ferner verursacht die hohe Temperatur des directen Dampfes einen brenzlichen Geschmack, sowie eine dunkle, dem Absatz nachtheilige Farbe. Das neue Verfahren besteht darin, dass man die Rüben in doppelwandigen Gefässen (Vacuums) kocht und den sich beim Kochen bildenden Brüden durch eine Pumpe absaugen lässt. Diese Gefässe sind in Batterien aufgestellt und mit einander verbunden. Der Dampf, welcher mit den Rüben selbst nicht in Berührung kommt, wird in die Doppelwandungen des ersten Gefässes eingelassen und strömt durch die anderen in gleicher Weise weiter, das Condenswasser wird schliesslich durch einen Condenstopf zum Speisegefäss der Kessel geleitet. Den Brüden eines Fasses zum Kochen der übrigen Gefässe zu benutzen, ist nicht zweckmässig, da derselbe sehr ätzend ist und die Wandungen bald durchfressen würde. Er besitzt einen ekelhaften, bitteren Geschmack. Die so unter Luftleere gekochten Rüben geben einen hellen, reinschmeckenden Saft, der daraus gekochte Saftsyrup ist goldgelb, schön von Qualität und aromatisch von Geschmack.

Melasse. Melassebildung. Die Melassetheorie von Prinsen-Geerligs (Z. Zucker. 1895, 320) beruht auf der Bildung von Saccharaten und Glucosaten durch die Basen der organischsauren Salze. Diese Theorie erklärt auch, weshalb die Osmose ermöglicht, dass unkrystallisirbarer Syrup nach der Behandlung wieder Krystall liefern kann. Wenn man eine unosmosirte Melasse betrachtet als eine Lösung von Zucker und Salz mit dem bestehenden Gleichgewichtszustand zwischen diesen Bestandtheilen gegenüber Saccharat und Säure und man entfernt durch Osmose einen Theil der Salze, dann wird, um das gestörte Gleichgewicht wieder herzustellen, Rückbildung von Zucker und Salz aus dem Saccharat eintreten müssen, und deshalb kann der wieder frei gemachte Zucker nach dem Eindampfen wieder auskrystallisiren. Diese Melassebildung, also Verbindung des Zuckers oder der Glucose mit Salzbestandtheilen, ist die hauptsächliche und sie regelt das Maass der Auskrystallisation gleichgültig, ob die Syrupe zähe oder dünnflüssig sind. Die Zuckermenge, welche nach den durch diese Verbindungen bestimmten Bedingungen auskrystallisiren muss, wird gewiss auskrystallisiren, sowohl aus dünnflüssigen als aus zähen Lösungen, so dass die Hauptursache der Melasse-

bildung chemischer Natur ist. — Praktisch gibt es jedoch noch eine mechanische Melassebildung, welche dadurch verursacht wird, dass bei der Verarbeitung von Suden alle Nichtzuckerstoffe entfernt werden müssen und deshalb in Lösung gehalten oder gebracht werden müssen. Diese Lösung erfordert Wasser, welches noch obendrein Zucker löst, der verloren geht. Die Menge Zucker, welche in dieser Weise in die Melasse kommt, wird vornehmlich bedingt durch die Menge Wasser, welche erfordert wird, um den Syrup von den Krystallen zu trennen, und in dieser Weise liefern zähe Mutterlaugen mehr Melasse als dünnflüssige. Dieser Unterschied hat keinen Einfluss auf die Krystallisation, sondern auf die Ausbeute, wozu noch kommt, dass zähe Syrupe kleineres Korn ergeben als dünne, was auch wieder eine Quelle von Verlust ausmacht. — Schliesslich sind auch noch die Zuckerverluste, entstanden durch Ueberhitzung des Zuckers während der Fabrikation und durch Inversion beim Kochen, von Zuckerlösungen mit anorganischen Salzen oder mit zur Säuerung Anlass gebenden Abbauproducten der Glucose eine dritte Art der Melassebildung.

Melasse-Torfmehlfutter ist nach Versuchen von Weigmann (Landw. Wochenbl. 8. März 1895) ein gutes Futter für Milchkühe.

Melassereinigung. Nach K. Heuke (D. R. P. Nr. 81507) werden abgepresste Rübenschnitzel mit der zu reinigenden Melasse gemengt bez. mit ihr durchtränkt. Hierdurch erzielt man (angeblich) eine derartige osmotische Wirkung zwischen den Zellen der Rübenschnitzel und der Melasseflüssigkeit, dass die Schnitzel einen erheblichen Theil ihres Wassergehaltes an die Melasse abgeben und dafür aus der Melasse Salze aufnehmen. Nach der Trennung der Schnitzel von der überschüssigen Melasse, was in bekannter Weise auf mechanischem Wege, etwa durch Pressen oder Schleudern, geschehen kann, zeigen die Schnitzel einen Trockensubstanzgehalt von 30 bis 50 Proc., so dass sie entweder direct oder auch noch weiter getrocknet als Futtermittel verwerthet werden können. Der von den Schnitzeln abgetrennte und bei Zusammenmischen der Melasse mit den Schnitzeln erzielte Ablauf besitzt in Folge der Abgabe von Salzen an die Schnitzel einen höheren Reinheitsquotienten als die angewandte Melasse, so dass man die aus dem Verfahren wiedergewonnene Melasse behufs Verarbeitung auf Zucker wieder in den Fabrikbetrieb zurückführen kann, aus welchem sie ohne dieses Verfahren als unverarbeitbar hätte ausscheiden müssen. Während z. B. eine Melasse ursprünglich etwa 80,0 Brix, 49,0 Polarisation und 61,3 Reinheitsquotienten zeigte, zeigte sie nach der Behandlung mit Schnitzeln etwa 37,0 Brix, 24,0 Polarisation und 65,0 Reinheitsquotienten. (Vgl. J. 1894, 835.)

Melassefutter. Nach F. V. Friedrichsen (D. R. P. Nr. 84299) wird Melasse mit 25 Proc. Blut gemischt und dann von einem oder mehreren der gewöhnlichen im Handel befindlichen Futterstoffe aufsaugen gelassen, worauf das Präparat durch Kneten, Pressen und Trocknen in die Form von Kuchen oder grobem Pulver gebracht wird. Die Menge der hinzugesetzten Futterstoffe kann in der Weise gewählt

werden, dass das fertige Product Stickstoff, Fett und Kohlenhydrate in passendem Verhältniss enthält.

Osmoseapparat. Nach Th. Koydl (D.R.P. Nr. 82 108) sind für die Zufluss- und Abflusskanäle für Melasse und Wasser seitlich oder oben und unten Ansätze und in diesen zur Erhitzung der zuströmenden Flüssigkeiten Dampf- oder Heisswasser-Leitungsrohre angebracht. — Derselbe (D. R. P. Nr. 82 709) empfiehlt einen Messcylinder am Ablaufregler von Osmoseapparaten.

Abscheidung aus einer osmosirten Melasse bestand nach A. Stift (Oesterr. Zucker. 1894, 934) aus

Wasser	41,82 Proc.
Organische Substanz . . .	33,38
In Salzsäure Unlösliches . .	0,61
Eisenoxyd und Thonerde . .	0,38
Kohlensaurer Kalk	22,22
Kohlensaure Magnesia . . .	0,42
Schwefelsaurer Kalk . . .	0,67
Phosphorsaurer Kalk . . .	0,50

Die organischen Stoffe enthielten, der hohen Rechtsdrehung entsprechend, wahrscheinlich Dextran.

Den bei der Osmose sich ausscheidenden Schleim untersuchte K. Andrlik (Z. Böhmen 20, 84). Der mittels Wasser nicht auslaugbare Schleimbestandtheil wird in Folge Einwirkung von verdünnten Säuren, durch Hydrolyse, löslich und liefert Producte, welche sich je nach der Intensität des hydrolytischen Processes verschieden verhalten. Jene Producte sind Dextrane mit allen Uebergangsproducten, deren letztes Glied die Dextrose bildet. Der im Wasser unlösliche Schleimbestandtheil ist demnach ein an die Hemicellulose erinnernder Stoff. Die Dextranproducte der Hydrolyse kann man nach deren Verhalten gegenüber dem bas. essigsauren Blei in zwei Hauptgruppen theilen. Gruppe a enthält die mittels bas. Bleiacetat fällbaren Dextranstoffe; Gruppe b enthält die mittels bas. Bleiacetat nicht fällbaren Dextranstoffe; in beiden Fällen sind wässerige Lösungen verstanden. Die erste Gruppe a enthält wieder zwei charakteristische Dextrantypen. Die wässerigen Lösungen des ersten Typus opalisiren stark, jene des zweiten Typus opalisiren überhaupt nicht. Der erste Typus der Gruppe a ist ein Product der schwächsten Hydrolyse, wird schon durch ein gleiches Volum Alkohol auch aus 0,5proc. Lösungen gefällt und zeichnet sich durch schwächeres Drehungsvermögen aus; eine 1proc. Lösung polarisirt 10,4 bis 10,6°. Durch Filtriren lassen sich hellere Lösungen nur schwer erzielen; am Besten ist es, die Lösung durch 14 bis 30 Tage ruhig stehen zu lassen, in welcher Zeit sie sich allmählich klärt. Die Fehling'sche Lösung reducirt dieser Typus überhaupt nicht. — Der zweite Typus der Gruppe a zeichnet sich durch grösseres Drehungsvermögen aus; eine 1proc. Lösung polarisirt 11,9 bis 12,0°. Die Lösungen sind klar, leicht polarisirbar, lassen sich mittels Alkohol fällen, jedoch erst aus ein- und mehrprocentigen Lösungen; der Niederschlag hat sonst dasselbe Aussehen

wie beim ersten Typus, indem derselbe elastisch ist und sich in einen Klumpen zusammenballt. Vom ersten Typus unterscheidet er sich durch seine leichte Löslichkeit in Wasser; Fehling'sche Lösung reducirt er nicht. — Hierher liesse sich auch ein dritter Typus einreihen, welcher sich vom zweiten nur dadurch unterscheidet, dass Alkohol aus demselben ein, erst nach längerer Zeit in Syrup übergehendes Pulver ausscheidet. Dieser dritte Typus bildet eine Grenze zwischen den beiden Hauptgruppen a und b und reducirt bereits die Fehling'sche Lösung unter Ausscheidung eines rostartigen Niederschlages. Aus wässerigen Lösungen wird er mittels bas. Bleiacetats nicht sofort niedergeschlagen, sondern erst nach einer gewissen Zeit. Dann bemerkt man, dass die bisher durchsichtige Lösung sich in eine Gallerte verwandelt hat. Mittels Alkohol wird derselbe jedoch nur aus mindestens 2proc. Lösungen und durch mindestens doppeltes Volum desselben gefällt. — Die zweite Gruppe b, welche aus wässerigen Lösungen mittels bas. Bleiacetats nicht fällbar ist, ist nicht mehr von ausgesprochenem Dextrancharakter und bildet Uebergangskörper zur Dextrose. Das Drehungsvermögen derselben ist geringer als bei der ersten Gruppe, mittels Alkohol wird sie nur aus concentrirteren Lösungen und nur durch 4- bis 5faches Volum desselben niedergeschlagen. Sie reducirt die Fehling'sche Lösung, indem sie Kupferoxydul in solcher Form ausscheidet, die mit der durch Dextrose ausgeschiedenen Form übereinstimmt. Das Drehungsvermögen ist grösser, die Reductionsfähigkeit jedoch bedeutend kleiner als bei der Dextrose. Jene Stoffe lassen sich nur mit Mühe durch Fällen der stark hydrolysirten Schleimlösungen mittels bas. Bleiacetats und unter Beifügung von 3- bis 5fachen Alkoholvolumen isoliren.

Zur Gewinnung von Zucker aus Melasse u. dgl. empfiehlt G. Kassner (N. Rübenz. 35, 167; D. Zucker. 1895, 1683) Behandlung mit Bleioxyd. — A. Wohl (N. Rübenz. 35, 174) nimmt für dieses Bleisaccharatverfahren die Priorität in Anspruch. (Die Verwendung von Bleiverbindungen in Zuckerfabriken ist auf alle Fälle sehr bedenklich, somit — weil ausserdem überflüssig — verwerflich.)

Baryt zur Reinigung von Melasse und Rübensäften wird von Manoury, Lévêque u. A. empfohlen (J. sucre 35, 48; 36, 6; Sucr. ind. 46, 3; Bull. Assoc. 12, 515), von Saillard u. A. — mit Recht — verworfen (J. sucre 35, 48; 36, 7; Sucr. ind. 45, 117, 172).

Melasse-Endlaugen werden nach E. Meyer (D. R. P. Nr. 81 341) mit einem Ueberschuss von Thonerdephosphat gemischt und hierdurch in einen Zustand versetzt, welcher ihre ungestörte Verkohlung in fortdauerndem Betriebe ermöglicht, indem Schäumen und Uebersteigen vermieden wird. Das hierbei als Glührückstand entstehende Alkalialuminatphosphat kann ebenso wie das Thonerdephosphatmineral mit Melasse gemischt und behufs Verkohlung derselben in den Ofen gebracht werden, so lange bis der Alkaligehalt nicht übermässig zunimmt. Die Mischung kann mit Maschinen geschehen, welche die Herstellung von

Stücken beliebiger Form ermöglichen. Das in regelmässigem Betriebe dem Ofen entnommene Alkalialuminatphosphat findet eine Verwerthung, indem es entweder nach bekannten Methoden auf Thonerde, Kalkphosphat, Kali- und Natronphosphat u. s. w. weiter verarbeitet wird, oder direct als Düngemittel Verwerthung findet. Für die Löslichkeit der Phosphorsäure ist die Fernhaltung von Kalk erwünscht. Das in der Regel kalkfreie Thonerdephosphatmineral wird deshalb vortheilhaft mit solcher Melasse gemischt, aus welcher vor dem Eindampfen der gelöste Kalk bereits durch wässerige Melassekohlelösung (Kaliumcarbonat) ausgefällt worden ist. Die Mischung findet in dem Verhältniss statt, dass auf 1 Aeq. Phosphorsäure des rohen Eisen-Thonerdephosphatminerals mindestens 4 Aeq. des entstehenden Alkalicarbonats kommen, d. h. etwa auf 180 Th. Mineral 1000 Th. eingedickte Endlauge, aus welchen 320 Th. Aschenrückstand entstehen. Zu letzterem werden dann im regelrechten Betrieb etwa 36 Th. neues Phosphatmineral und 200 Th. neue Endlauge gemischt, so dass nachher 64 Th. Aschenrückstand behufs Weiterverwerthung entnommen werden können.

Elektrolytische Reinigung von Melasse nach G. E. Cassel und D. Kempe (D. R. P. Nr. 78 972) ist bereits als Oesterr. Pat. (J. 1894, 836) beschrieben (vgl. S. 388).

Untersuchungsverfahren. Bohrapparat zum Probenehmen für Rübenanalysen von M. Wahrendorf (D. R. P. Nr. 82 630). Der Antrieb erfolgt durch Drehung des Schneckenrades *A* (Fig. 145 u. 146) mittels Hand- oder Kraftbetriebes. In die hohle Bohrspindel *C*, welche an der Vorderkante von innen nach aussen geschärft ist, ist der Bohreinsatz *D* eingesteckt. Dieser kann aus zwei oder mehr Schneiden bestehen. Der vordere Theil des Bohreinsatzes *D* ist im Durchmesser dem äusseren Durchmesser der hohlen Bohrspindel *C* gleich und schiebt sich in die vorn in der Bohrspindel *C* befindlichen, der Anzahl der Schneiden entsprechenden Einschnitte ein, wodurch ein genügender Halt während des Bohrens bewirkt wird. Die Vorderkante des Bohreinsatzes *D* ist gezahnt und hat in der Mitte eine dünne Centrumspitze *E* von etwa 25 mm Länge. Diese verlängerte Centrumspitze hat den Zweck, während des Bohrens frühzeitig genug und sicher anzuzeigen, dass die Wurzelfrucht nicht gänzlich durchbohrt wird. Das

Fig. 145.

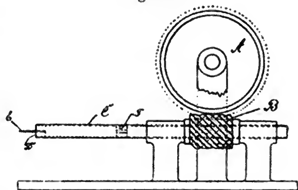


Fig. 146.



Bohren geschieht durch Vorhalten der Früchte gegen den rotirenden Bohrer. Während des Bohrens wird das Fleisch der Frucht sofort vermöge der gezahnten Vorderkante des Bohreinsatzes *D* zu einem für die Analyse geeigneten Brei zerrieben, welcher sich in der hohlen Bohrspindel *C* sammelt.

Conservirung der Rübensäfte zum Zwecke ihrer Polarisation. C. Scheibler (N. Rübenz. 34, 241) zeigt, dass Zusatz von $^1/_{10}$ Bleiessig genügt. — J. Weisberg (das. 35, 3) bestätigt dieses und widerlegt die entgegengesetzten Behauptungen von Casteels.

Rübenanalyse. K. Andrlik (Z. Böhmen 19, 258) prüfte die Angaben von Kröker (J. 1894, 844). Zur warmen Digestion wurde eine doppelte Normalmenge (52,096 g) des Breies in den Digestionskolben gebracht und sofort 10 cc basisch essigsaures Blei zugefügt und zwar noch vor der Verdünnung mit Wasser; hierauf wurde noch ein wenig Alkohol behufs Entfernung der Luftblasen beigefügt und mit kaltem Wasser bis auf 201,4 cc ergänzt. Der Kolben wurde hierauf durch $^1/_2$ bis 1 Stunde in 80 bis 85° warmem Wasserbade erwärmt, mit Wasser zur gewöhnlichen Temperatur abgekühlt, nochmals zur Marke aufgefüllt, was nur etwa 0,4 cc erheischte, ordentlich durchgemischt und auf etwa eine Stunde der Ruhe überlassen; hierauf wurde der Inhalt filtrirt und polarisirt. Die Alkoholextraction wurde im Scheibler'schen Extractor vorgenommen. Es wurde sowohl die Digestionslösung, als auch die nach der Alkoholextraction erübrigende Lösung zur Bestimmung der reducirenden Zucker benutzt, indem man immer 50 cc der Digestionslösung behufs Beseitigung des Bleies mit fester, in kleinem Ueberschusse beigesetzter Soda niederschlug, hierauf auf 55 cc ergänzte und nach gutem Durchschütteln durch ein trockenes kleineres Filter filtrirte, wobei das Filtrat so lange zurückgegossen wurde, bis es ganz klar wurde; 50 cc dieses Filtrats wurden dann zur Reduction von 50 cc Fehling'scher Lösung nach Herzfeld's Methode verwendet. Bei der Extraction wurden 50 cc des Alkoholfiltrats auf einer Porzellanschale im Wasserbade bei mässiger Temperatur (90°) bis zur Alkoholentfernung verdampft, dann abgekühlt, in einen 50 cc-Kolben abgespült, feste Soda in kleinem Ueberschusse beigefügt und ähnlich, wie bei der Digestion angeführt, vorgegangen. Das Kupferoxydul wurde am Papierfilter aufgefangen und mit Wasser gewaschen, hierauf verascht, nach Scheibler geglüht und als Kupferoxyd gewogen. — Die Differenzen in der Polarisation bei normaler Rübe wurden bei der Digestion gegenüber der Extraction um 0,07 bis 0,36 Proc. grösser gefunden, was sich am wahrscheinlichsten durch grössere Mengen des Markes erklären liesse; bei welker Rübe ist die Differenz grösser und zwar 0,52 Proc., doch auch diese Differenz lässt sich leicht mit grösserem Procentgehalte des Markes (hier mehr als zweifachem, wie man nach der Höhe der Polarisation schliessen kann) erklären. An reducirenden Zuckern wurde bei der Extraction immer eine grössere Menge gefunden als bei der Digestion; aber bei Benutzung des basisch essigsauren Bleies auch bei der Extraction (der Brei wurde

hier mittels eines Glasstäbchens mit 3 cc basischen Bleiessig durchgeknetet und dann erst in den Extractor eingebracht) wurde ein entgegengesetztes Resultat erhalten. Daraus geht hervor, dass bei 6stündigem Erwärmen bei der Alkohol-Extractionsmethode nicht so viele reducirende Zucker entstehen, um hierdurch die Polarisationsdifferenz zwischen warmer Wasserdigestion und Alkoholextraction erklären zu können.

Colloidwasser der Zuckerrüben. Auf den Streit zwischen C. Scheibler, A. Herzfeld u. K. Kröker sei verwiesen (N. Rübenz. 34, 69, 113, 127 u. 141; D. Zucker. 1895, 97 u. 411).

Wage zur Bestimmung des spec. Gewichtes von Rübensaft beschreibt K. Komers (Oesterr. Zucker. 1895, 492).

Halbschatten-Polarisationsapparat von Schmidt & Hänsch (D. R. P. Nr. 82523). Bei den bekannten Halbschatten-Polarisationsapparaten wird das Gesichtsfeld des Apparates in zwei Hälften getheilt, die beide etwas verschiedene Polarisationsebenen haben. Ein dagegen gestelltes Nikol braucht zur totalen Auslösung zwei verschiedene Stellungen, in deren Mittellage beide Hälften gleiche Helligkeit zeigen. Diese Erscheinung bezeichnet man mit Halbschatten. Durch den Polarisator (Fig. 147 bis 149) findet eine Drei- oder Mehrtheilung des Gesichtsfeldes statt. Zu diesem Zwecke wird z. B. bei einer Dreitheilung der Polarisator aus drei Prismen hergestellt, vor deren einem *a*

Fig. 147.



Fig. 148.



Fig. 149.



die beiden einander gleichen Prismen *b b* seitlich vorgesehen sind, wie Fig. 148 und 149 in zwei verschiedenen Ausführungen zeigen. Durch diese Anordnung wird eine Fläche zwischen zwei gleichen Flächen zu gleicher Helligkeit gebracht und dadurch die Empfindlichkeit bedeutend erhöht. Durch Anordnung eines aus noch mehr Prismen bestehenden Polarisators lässt sich entsprechend eine mehrfache Theilung des Gesichtsfeldes erzielen.

Die Klärung von Zuckerlösungen mit Tannin zur Polarisation untersuchten A. Stift und E. Petzival (Oesterr. Zucker. 1895, 480). Umfassende Analysen ergaben, dass die Zusätze von 1 g Tannin bedeutende Polarisationserhöhungen bewirkt haben, aber auch bei Zusatz von 0,5 g liegen die Polarisationserhöhungen durchwegs auf Seite der Tanninklärung. Erst bei den geringeren Zusätzen von 0,25 g und 0,1 g liegen die Differenzen innerhalb der gestatteten Fehlergrenzen und fallen sowohl auf die eine als auf die andere Seite. Mit so geringen Zusätzen wird man aber nicht immer auskommen, denn auch bei vorliegenden Versuchen waren die Filtrate der Tanninklärung nicht mehr heller, einige sogar dunkler als bei der gewöhnlichen Klärung mit

Bleiessig und Alaun. In diesen Fällen hat dann die Klärung mit Tannin überhaupt keinen Zweck mehr. Verf. müssen sich gegen die Anwendung des Tannins erklären, wenngleich dasselbe in manchen Fällen unleugbare Vortheile durch die Erzielung hellerer und blanker Filtrate besitzt. Immerhin wäre es aber wünschenswerth, diese Klärungsmethoden nicht mehr anzuwenden.

Einfluss der Bleisalze auf die Zuckerbestimmungen bespricht A. Bornträger (Z. angew. 1895, 103 u. 594; D. Zucker. 1895, 1711 u. 1741).

Zuckerbestimmung mit Kupferoxydammoniaklösung empfiehlt Z. Peska (Z. Böhmen 19, 373) unter Zusatz von Paraffinöl. Man löst einerseits 6,927 g reines krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd im Wasser, fügt dazu 160 cc 25proc. Ammoniak und ergänzt nach dem Abkühlen auf 500 cc, andererseits löst man 34,5 g Seignettesalz und 10 g Natronhydrat im Wasser und nach dem Abkühlen ergänzt man gleichfalls auf 500 cc. Von jeder Lösung werden genau 50 cc abgemessen und sofort mit Paraffinöl bedeckt und bei einer Temperatur von 80 bis 85° die Zuckerlösung zugegeben. In folgender Zusammenstellung ist angegeben, wie viel Cubikcentimeter einer Glucoselösung die 100 cc der Kupferoxydammoniaklösung zu ihrer Reduction brauchen, wenn die Concentration der Glucoselösung von der 1proc. bis zur 0,1proc. fällt, und wie viel mg Glucose den verbrauchten Cubikcentimetern entsprechen. 100 cc Kupferoxydammoniaklösung reduciren sich mit einer Glucoselösung:

Concentration	Menge	Glucose
1,0 Proc.	8,02 cc	80,20 mg
0,9	8,90	80,10
0,8	10,03	80,24
0,7	11,47	80,29
0,6	13,40	80,40
0,5	16,12	80,60
0,4	20,20	80,80
0,3	27,05	81,15
0,2	40,80	81,60
0,1	82,10	82,10

Invertzucker reducirt schwächer als Glucose, im Verhältniss von 94,9 : 100. (Vgl. Z. angew. 1895, 550.)

Invertzuckerbestimmung mittels des Gooch'schen Tiegels ist nach K. Komers und E. Petzival (Oesterr. Zucker. 1895, 294) nicht zu empfehlen.

Einwirkung alkalischer Kupferlösungen auf die Zuckerarten untersuchte J. Kjeldahl (C. r. Carlsberg). Darnach ist der Zutritt der Luft auf die ausgeschiedenen Kupfermengen von grossem Einfluss (vgl. B. Brauer. 1895, 447). In einen kleinen, kegelförmig geformten Kolben von 150 cc Inhalt bringt man 30 cm Fehling'sche Lösung, eine Zuckerlösung, welche 60 mg Glucose enthält und füllt auf 100 cc auf. Der Kolben ist verschlossen durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen, durch dessen eine Oeffnung ein Glasrohr bis

zum Boden des Gefässes geht. Durch dieses leitet man 1 bis 2 Minuten Wasserstoffgas in die Flüssigkeit ein und stellt sodann den Kolben in ein kochendes Wasserbad. Nach 20 Minuten filtrirt man durch ein Asbestfilter, wäscht mit kochendem Wasser (300 cc) nach, sodann mit Alkohol und Aether, reducirt darauf vermittels Wasserstoff zu metallischem Kupfer und wägt. Kjeldahl fand folgende Zahlen:

Glucose	15 mg	3,56 mg Kupfer
	25	3,53
	50	3,46
	75	3,31
	95	3,11
	100	2,99
Fruktose	15	3,80
	35	3,65
	50	3,59
	60	3,54
	75	3,39
	95	3,10
Galaktose	25	3,05
	50	3,02
	75	2,94
	100	2,77
	110	2,68
Arabinose	25	3,23
	50	3,21
	75	3,12
	100	2,89
Laktose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	50	1,69
	100	1,63
	125	1,60
	150	1,57
	190	1,55
Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ . . .	47,5	1,78
	95	1,77
	142,5	1,74
	177,8	1,67
	180,5	1,64

Zur Bestimmung der Zuckerverluste während des Verdampfens und Verkochens empfehlen J. Felcmann und F. Herles (Z. Böhmen 18, 16) ein Verfahren (vgl. Z. angew. 1895, 182). Umfassende Versuche von F. Strohmer und A. Stift (Oesterr. Zucker. 1894, 938) ergeben aber, dass das Verfahren in Folge der Unzulänglichkeit der bestehenden analytischen Untersuchungsmethoden und zum Theil wegen der Schwierigkeit, richtige Durchschnittsproben im praktischen Betriebe zu erzielen, in den meisten Fällen zu unwahrscheinlichen Resultaten führt. Dasselbe gilt für das Verfahren Breton's, welches auf der Bestimmung des Kalis in den verschiedenen Fabriksproducten beruht, denn auch diese hat noch nicht jene Genauigkeit erreicht, wie sie für eine einwurfsfreie Berechnung nothwendig wäre, indem auch hier bei sorgfältigster Analysenausführung die unvermeidlichen Differenzen zu grosse sind.

Wasserbestimmung in Rohzuckern. Nach J. W. Gunning (N. Rübenz. 35, 142) ist zu beachten, dass manche Rohzucker flüchtige Basen und Säuren enthalten; etwaige Lävulose zersetzt sich schon bei 95°. Gunning findet aber, dass der Gewichtsverlust, welchen die Rübenrohzucker erleiden, wenn sie in einem Luftstrom von 108° während 5 Stunden erhitzt werden, bis auf einige Zehntausendstel ungefähr aus der Feuchtigkeit besteht, welche sie enthalten. Die Methode eignet sich also gut für die Praxis.

Zur Bestimmung des Krystallzuckers im Rohzucker und in Füllmassen vertheidigt M. Karcz (Z. Böhmen 19, 262) sein Glycerinverfahren (J. 1894, 846).

Bestimmung des krystallisirten Zuckers. F. Strohmer und A. Stift (Oesterr. Zucker. 1895, Sonderabdr.) untersuchten sehr eingehend das Glycerinverfahren von Karcz; sie gelangen zu folgenden Schlusssätzen: Die M. Karcz'sche Methode zur Bestimmung des krystallisirten Zuckers geht von falschen Voraussetzungen aus, indem 1. nicht jedes krystallisirte Glycerin wasserfrei ist und 2. reiner krystallisirter Rohrzucker selbst im wasserfreien Glycerin nicht unlöslich ist. Krystallisirtes Glycerin kann bis zu 5 Proc. Wasser enthalten. Aus syruphaltigen Glycerinlösungen wird bei geeigneter Concentration durch den anwesenden Nichtzucker ein Theil des in diesen Mischungen vorhandenen gelösten Rohrzuckers wiederum ausgesalzen. Durch diese Erscheinung wird der zuckerlösende Einfluss des Glycerins zum Theil paralysirt, und deshalb kann die Verwendung entsprechend concentrirten Glycerins behufs Bestimmung des krystallisirten Zuckers in Rohzuckern und Füllmassen in vielen Fällen zu richtigen Resultaten führen. Das zur Bestimmung des krystallisirten Zuckers dienende Glycerin muss dann möglichst wasserfrei sein und demnach bei 17,5° zum mindesten ein specifisches Gewicht von 1,261 zeigen, es muss ferner rein, neutral und aschenfrei, sowie optisch inactiv sein. Dabei ist es gleichgültig, ob dasselbe aus krystallisirtem Glycerin gewonnen oder bereits ursprünglich flüssig durch Rectification erhalten wurde. — Die Einwirkungsdauer des Glycerins auf die zu untersuchende Probe darf nicht länger als $^1/_2$ Stunde betragen. (Vgl. Z. angew. 1895, 435.)

Das Karcz'sche Glycerinverfahren ist nach J. Horâlek (Z. Böhmen 19, 333 und 217) ungenau.

Zur Bestimmung der scheinbaren Trockensubstanz, des Zuckergehalts und der scheinbaren Reinheit wird nach J. Weisberg (J. sucre 1895 Nr. 33) 5mal das halbe deutsche Normalgewicht abgewogen (für das Polarisationsinstrument von Schmidt & Haensch) d. h. 65,12 g Melasse. Dies wird mit Wasser verdünnt, ohne Verlust in ein 250 cc-Kölbchen geschüttet und mit Wasser bis zum Strich aufgefüllt. In dieser gut gemischten und von Luft befreiten Lösung werden die Grade Brix genau bestimmt unter Correctur der Temperatur, wenn dies nöthig sein sollte. Erhaltene Zahl: 18,8° B. — Dann werden 50 cc der Lösung (folglich das halbe Normalgewicht) entnommen, in ein

100 cc-Kölbchen gegossen, die nöthige Menge Bleiessig hinzugefügt, bis zum Strich mit Wasser aufgefüllt und im 200 mm-Rohr polarisirt. Erhaltene Polarisation: 22,1°. — Diese Zahl lehrt zweierlei: 1) Wenn man dieselbe mit 2 multiplicirt, so erhält man die Polarisation der ursprünglichen Melasse d. h. 44,20 Proc.; 2) wenn man 44,2 nur als einfache Polarisationsgrade annimmt und diese Zahl mit dem Werth eines deutschen Grades von 0,26048 multiplicirt und dann dieses Multiplicationsproduct mit dem 18,8° Brix entsprechenden specifischen Gewicht von 1,078 dividirt, erhält man 10,68 Proc. Polarisation (oder Proc. Zucker) als Gehalt der bei 18,8° Brix verdünnten Lösung. Aus den Zahlen von 18,8° Brix und 10,68 Polarisation berechnet man 56,8 scheinbare Reinheit des analysirten Productes. Nun enthält aber dieses selbe ursprüngliche Product 44,20 Proc. Zucker (bei directer Polarisation). Multiplicirt man die Zahl 44,20 mit 100 und dividirt das Product mit 56,8, so erhält man: $44{,}2 \times 100 : 56{,}8 = 77{,}8^0$ Brix oder scheinbare Trockensubstanz.

Ausbeuteberechnung in Rohzuckerfabriken, Bemerkungen von E. Pfeiffer (Oesterr. Zucker. 1895, 75).

Zur Bestimmung des Reinheitsquotienten werden nach J. Curin (Z. Böhmen 20, 97) spec. Gew. mit 100 cc-Kölbchen und die Polarisation bestimmt.

Vermittelungs-Rendement. J. Seyffart (J. 1894, 834) empfahl Einführung eines Vermittelungs-Rendements, welches einestheils auf dem Ascherendement, einestheils auf einer Constanten $\frac{100 - P}{O}$ beruht, worin P Polarisation und O organischen Nichtzucker bedeutet; die Constante beträgt nach den veröffentlichten Analysen bei deutschen Zuckern im grossen Durchschnitte 2,97 oder rund 3,00. A. Broz (Z. Böhmen 19, 264) veröffentlicht dagegen eine Reihe Analysen, welche zeigen, dass sich die vermeintliche Constante $\frac{100 - P}{O}$ bei österreichischen Zuckern in den Grenzen von 2,10 bis 3,58 bewegt und sich daher der Zahl 3,00, wie sie Seyffart aus den Analysen deutscher Zucker abgeleitet hat, nicht nähert. In Folge dessen kann sein Antrag auf das Vermittelungs-Rendement in Oesterreich auf eine Zustimmung weder seitens der Rohzuckerfabriken, noch der Raffinerien zählen, da ihm jede thatsächliche Begründung abgeht.

Zuckerfärbung. K. Andrlik und Panek (Z. Böhmen 19, 502) untersuchten den Farbstoff, welcher den Zuckerkrystallen von Nachproducten anhaftet. Ablaufsyrup vom 4. Producte wurde in Wasser gelöst, der Bodensatz in verdünnter Lauge gelöst, mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag mit Benzin gewaschen, dann mit Alkohol ausgezogen. Zurück blieben 0,46 Proc. vom Melassegewicht Ulminsäure, die Lösung enthielt 0,06 Proc. Peligot'sche Melassesäure. Aus Färbungsversuchen ist aber zu schliessen, dass diesen Säuren ein Einfluss auf die grauliche

Färbung der Nachproducte nicht zukommt, sondern dass der Grund hiervon in jenem Farbstoffe zu finden ist, welcher nach dem Ausfällen der Melasse durch Salzsäure in Lösung verblieb.

Studien über Alkalitäten. L. Jesser (Oesterr. Zucker. 1805, 299 und 497) untersuchte sehr eingehend die Alkalität der Säfte. Bei Versuchen über die Acidität der Rohsäfte wurden z. B. behufs Ausführung der Titration 20 cc Saft auf etwa $^1/_2$ l verdünnt, dann mit Lauge bis zum Ueberschuss titrirt, auf „sauer" eingestellt, wieder alkalisch gemacht und so 5 bis 10 Einzeltitrationen ausgeführt. Man setzte den Indicator direct zu. Das öftere Einstellen auf den Neutralitätspunkt ist bei allen schmutzigfarbigen oder dunklen Säften nöthig. Erhalten wurden folgende Diffusionssaftaciditäten, bezogen auf 100 cc Saft in cc $^1/_{10}$-Säure ausgedrückt:

Phenolphtaleïn	18,0	20,0	10,4	17,9	23,2	18,8
Lackmus . .	7,9	11,7	5,7	8,5	15,0	11,7
Differenz . .	10,1	8,3	4,7	9,4	8,2	7,1

Nach dem Klären mit Kalkwasser ist diese Differenz geringer (Vgl. Z. angew. 1895, 522.)

Zur Bestimmung der Kalksalze in Saturationssäften will F. Bloch (Z. Böhmen 19, 435) mit Seifenlösung titriren.

Zur Bestimmung des Gesammtzuckers in Scheideschlamm will N. Levy (Sucr. ind. 45, 263) das Kalksaccharat durch Magnesiumsulfat zersetzen. — A. Herzfeld (Z. Zucker. 1895, 493) zeigt dagegen, dass dieses Verfahren unbrauchbar ist.

Zur Bestimmung der Pentosen in Zuckerrüben und Schnitzeln empfiehlt A. Stift (Oesterr. Zucker. 1894, Sonderabdr.) die Furfuroldestillation nach B. Tollens. Berechnet auf trockne sandfreie Proben wurden folgende Procentgehalte erhalten:

	Saure Schnitte			Frische Schnitte			Zuckerrüben		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Eiweiss	14,37	11,66	15,08	10,71	9,26	10,47	4,02	5,22	5,30
Nichteiweissart. Stickstoffsubstanzen . .	3,09	0,79	1,64	0,00	0,80	0,00	6,45	6,10	5,80
Fett	2,99	1,99	5,17	0,75	0,91	0,84	1,02	0,39	0,42
Rohrzucker	0,00	0,00	0,00	6,42	6,86	4,17	65,04	63,48	65,52
Kupferred. Subst. als Invertzucker ger. . .	1,10	1,85	0,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Milchsäure	21,46	26,09	17,92	5,78	11,31	11,30	—	—	—
Pentosane	16,37	25,57	20,75	26,98	28,23	18,43	9,16	11,57	11,94
Andere stickstofffreie Extractivstoffe . .	0,80	1,59	1,98	23,66	17,83	28,42	2,15	2,59	0,83
Rohfaser	32,53	25,29	32,04	21,20	21,03	21,38	6,67	6,30	6,36
Reinasche	7,29	5,17	4,65	4,50	3,77	4,99	5,49	4,35	3,83

Schnitzeluntersuchung. A. Stift (Oesterr. Zucker. 1894, 921) untersuchte 3 Monate alte eingesäuerte Schnitzel; ein Theil der

Probe wurde in einem verschlossenen Gefässe am kühlen Orte noch 7 Monate lang aufbewahrt und dann untersucht:

	3 Monate alt	10 Monate alt
Wasser	89,45 Proc.	89,40 Proc.
Eiweiss nach Stutzer (N × 6,25)	1,38	1,44
Nicht eiweissartige Stickstoffsubstanz (als Proteïn gerechnet)	0,25	0,31
Rohfett	0,32	0,30
Stickstofffreie Extractivstoffe	3,35	3,26
Rohfaser	3,96	3,98
Reinasche	0,72	0,73
Sand	0,57	0,58
	100,00	100,00
Rohrzucker	0,00	0,00
Kupferreducirte Substanzen (als Invertzucker gerechnet)	0,10	0,11
Milchsäure	2,10	2,15

Bestimmung des Fettgehaltes im Melassefutter ist nach W. Weiland (D. Zucker. 1895, 609) erst nach Entfernung der Melasse ausführbar.

Das Bodländer'sche Gravimeter (s. d.) ist nach G. Möller (Z. Zucker. 1895, 493) ganz geeignet zur Kohlensäurebestimmung in Kalkstein und Knochenkohle.

Untersuchnng von Knochenkohle bespricht W. D. Horne (J. Amer. 17, 51; Z. angew. 1895, 207).

Zur Untersuchung strontianhaltiger Massen werden (D. Zucker. 1895, 575 und 641) 2 g der Probe mit 1 g kohlensaurem Natronkali bis zum Schmelzen erhitzt, die Schmelze wird rasch abgekühlt, im Mörser fein zerrieben, durch Decantation mit heissem Wasser ausausgelaugt, am Filter verbleiben die alkalischen Erden als Carbonate. Das Filtrat wird mit Salzsäure im Ueberschuss eingedampft, die Kieselsäure, wie bekannt, abgeschieden und im Filtrate von der Kieselsäure das Schwefelsäureanhydrid mit Chlorbaryum gefällt. Die alkalischen Erdcarbonate werden am Filter in Salpetersäure gelöst, das Filtrat eingeengt und weiter untersucht.

Zur Analyse von Zuckerasche löst man nach F. G. Wiechmann (School. Min. 16, 128) 10 g Zucker in warmem Wasser, filtrirt, wäscht mit kochendem Wasser, verdunstet das Filtrat zur Trockne und glüht den Rückstand vorsichtig. Die zurückbleibende Masse kocht man 1 Stunde mit destillirtem Wasser, filtrirt und wäscht gründlich mit kochendem Wasser. Den Rückstand trocknet, glüht und wägt man; man erhält so die unlösliche Asche. Das Filtrat wird in einer Platinschale fast zur Trockne verdampft mit Ammoniumoxalatlösung versetzt, wieder zur Trockne verdampft und zur Zersetzung der Oxalate geglüht. Man befeuchtet dann mit Ammoniumcarbonatlösung, trocknet, erhitzt bis zur schwachen Rothglut und wägt nach dem Erkalten. Man erhält so das Gewicht der löslichen Asche, welche mit der unlös-

lichen Asche zusammen die Gesammtasche als Carbonat ergibt. Unlösliche und lösliche Asche werden mit Salzsäure eingedampft, in Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst, filtrirt, gewaschen, getrocknet, geglüht und als Kieselsäure gewogen. In dem Filtrate wird durch Ammoniak etwa vorhandenes Eisen und Aluminium als Hydrate gefällt und zusammen gewogen. Zu der im Vorhergehenden erhaltenen Lösung fügt man Ammoniumoxalat, verdampft zur Trockne, glüht, fügt Ammoniumcarbonat hinzu, verdampft und glüht. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf; es bleiben dabei die Carbonate des Calciums und Magnesiums ungelöst zurück. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Ammoniumcarbonat eingedampft und vorsichtig geglüht. Es hinterbleiben die Carbonate des Kaliums und Natriums. Zur quantitativen Bestimmung der Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure) werden 10 g Zucker in der beschriebenen Weise in Wasser gelöst, filtrirt, zur Trockne verdampft und geglüht. Die Masse wird gut gepulvert, mit Wasser gekocht, filtrirt und sorgfältig gewaschen. In 50 cc der auf 500 cc verdünnten Lösung wird das Chlor mit 0,1 Normal-Silbernitratlösung bestimmt. Der beim Ausziehen des Glührückstandes mit Wasser hinterbliebene unlösliche Theil wird getrocknet, geglüht, in Salzsäure gelöst und die Lösung auf 250 cc verdünnt. 100 cc dieser Lösung und 200 cc der zur Chlorbestimmung benutzten Lösung werden vereinigt. Die eine Hälfte der Flüssigkeit dient zur volumetrischen oder gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure durch Baryumsulfat, in der anderen Hälfte wird die Phosphorsäure als Molybdat oder Ammonium-Magnesiumphosphat gefällt.

Statistik.

Zucker-Gewinnung und -Besteuerung im deutschen Zollgebiet während des Betriebsjahres (1. August bis 31. Juli) 1894/95.

(Vgl. J. 1894, 850.)

In der ersten Tabelle sind die Betriebs-Ergebnisse der Zuckerfabriken, welche in Rübenzuckerfabriken, Zuckerraffinerien und Melasse-Entzuckerungsanstalten unterschieden sind, zusammengestellt.

Die zweite Tabelle bezieht sich ausschliesslich auf die Zuckerfabriken mit Rübenverarbeitung, also die in der ersten Tabelle unter a aufgeführten Betriebe. Sie enthält einige Angaben über die maschinelle Einrichtung und die Arbeitszeit der Fabriken, sodann weist sie die verarbeiteten Rüben und die Flächen nach, worauf diese geerntet worden sind, ferner die für die Kaufrüben bezahlten Durchschnittspreise. Die gesammte Erzeugung der Fabriken an Rohzucker ist aus der Tabelle I berechnet, indem die hier (unter I.) nachgewiesenen, als Einwurf u. s. w. verwendeten Zucker von den (unter II. nachgewiesenen) erzeugten Zuckermengen in Abzug gebracht und hierauf die raffinirten und Consumzucker im Verhältniss von 9 : 10 auf Rohzucker umgerechnet worden sind.

Die Zahl der im Betriebe gewesenen Rübenzuckerfabriken hat sich im Vergleich zu 1893/94 im Ganzen nicht verändert, da den 5 Fabriken, die 1894/95 den Betrieb nicht wieder eröffnet hatten (4 in der Provinz Sachsen und 1 im Herzogthum Anhalt) ebensoviele neu in Betrieb gesetzte Fabriken gegenüberstanden (1 Fabrik in der Provinz Brandenburg, deren Betrieb 1893/94 wegen

Umbaues geruht hatte, dann in Posen, im Königreich Sachsen, in Mecklenburg und im Elsass je 1 neu erbaute Fabrik).

Die Rübenverarbeitung hat in allen Bezirken gegen 1893/94 und sämmtliche Vorjahre ganz erheblich zugenommen. Dem Bestreben der Fabriken, durch Verarbeitung möglichst grosser Massen von Rohmaterial ihre Betriebseinrichtungen soviel als thunlich auszunutzen und dadurch ihre Betriebskosten zu verringern, kam die Neigung der Landwirthe zum Rübenbau entgegen, der bei den niedrigen Preisen anderer Feldfrüchte besonders lohnend und verlockend erschien. Neben dem vermehrten Anbau hat aber auch eine gute, zum Theil sogar ungewöhnlich reiche Ernte den Fabriken die grossen Vorräthe an Zuckerrüben zugeführt.

Der Erwerb der Rüben geschah wie bisher in der Weise, dass die Fabriken, soweit sie nicht selbst eigenes oder gepachtetes Land mit Rüben bebauten, von ihren Genossenschaftern den Ertrag mindestens der Fläche, zu deren Anbau sie statutenmässig verpflichtet waren, zugeführt erhielten, oder dass sie schon frühzeitig direct oder durch Agenten Verträge mit Landwirthen abschlossen, wonach diese sich zum Anbau und zur Ablieferung von Rüben gegen bestimmte Bedingungen verpflichteten. Dabei mussten die Genossenschafter und Kaufrübenlieferanten sich in der Regel bestimmten Vorschriften über den Anbau unterwerfen. Doch geben, wie aus Schlesien mitgetheilt wird, die Fabriken ihre früher in hohem Maasse geübte Ueberwachung des Rübenbaues mehr und mehr auf, nicht weil sie an der Gewinnung zuckerreicher Rüben jetzt weniger Interesse haben, sondern weil bei der immer mehr üblich werdenden Bezahlung der Rüben nach dem Zuckergehalt die Lieferanten selbst die Erzielung möglichst zuckerreicher Rüben anstreben. Vorbehalten wird von den Fabriken nur allgemein noch die Lieferung des Rübensamens, um eine Rübe zu erhalten, die sich gleichmässig verarbeiten lässt.

Die Witterung war, wie die Directivbehörde für die Provinz Sachsen mittheilt, in den Monaten April und Mai des Jahres 1894 für den Aufgang und die erste Entwickelung der Rüben nicht günstig.

Grosse Trockenheit und heftige, die jungen Pflanzen verwehende Winde beeinträchtigten das Wachsthum. Theilweise mussten Ackerpläne von erheblicher Ausdehnung zum zweiten Male bestellt werden. Im Monat Juni trat eine mit kurzen Unterbrechungen bis October dauernde Regenperiode ein, welche, trotzdem die durchschnittliche Wärme keine hohe war, das Wachsthum und die Entwickelung der Rüben in ausserordentlicher Weise förderte, so dass die Rübenernte äusserst ergiebig war.

Der Zuckergehalt der im Jahre 1894 geernteten Rüben war meist nicht so gross wie bei den 93er Rüben, aber immerhin noch recht zufriedenstellend. Bei der Verarbeitung sind wesentliche Störungen nicht vorgekommen, nur soll die Reinigung der Rüben, die in der Regel stark mit Schmutz behaftet zur Fabrik geliefert wurden, viel Zeit und Mühe in Anspruch genommen haben.

Für die Kaufrüben ist in der Regel noch ein guter Preis bezahlt worden, da dieser meist schon lange vor Beginn der Campagne vertragsmässig festgestellt war; doch sollen theilweise auch Lieferanten von Kaufrüben sich einen Abzug vom bedungenen Preise haben gefallen lassen müssen. Die Genossenschafter haben, da der Reingewinn der Fabriken theilweise in der Form von Rübengeldern zur Vertheilung kommt, bei dem schlechten Geschäftsgang vielfach erheblich weniger für ihre Rüben erhalten als in früheren Jahren, in einzelnen Fällen sogar überhaupt nichts.

Im technischen Betrieb der Rübenzuckerfabriken sind wesentliche Neuerungen nicht zu verzeichnen, doch sind auch in der abgelaufenen Campagne die Betriebseinrichtungen vielfach erweitert und verbessert worden. In vielen Fabriken sind wieder sogenannte Sudmaischen neu zur Aufstellung gelangt, durch welche die Schützenbach'schen Kasten mehr und mehr verdrängt werden. An Stelle der Sudmaischen sind auch flache Basins aufgestellt worden, in denen man die aus dem Vacuum abgelassene Füllmasse abkühlen lässt, ehe sie durch Schnecken oder ähnliche Vorrichtungen in die Centrifugen geleitet wird. Zur

Zucker-Fabriken im Sinne des Gesetzes vom 31. Mai 1891 sind alle zur Herstellung krystallisirten Rüben- weiter bearbeiten

Verwaltungs-Bezirke	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	I. Verwendete Zuckerstoffe							
		Rohe Rüben	Roh-zucker	Raffinirte Zucker	Zucker-Abläufe				
					im Ganzen	Hiervon wurden entzuckert mittel			
						Osmose	Elution und Fällung	Aus-scheidung	Strontian-Verfahren
a) Rüben									
Ostpreussen	3	746595	125	—	—	—	—	—	—
Westpreussen	19	8155730	5	—	25967	—	8082	17885	—
Brandenburg	14	4224940	6111	155	28758	—	—	28758	—
Pommern	10	4521640	700	—	—	—	—	—	—
Posen	17	12047880	5059	404	67183	—	67183	—	—
Schlesien	57	15593600	519831	2277	138911	29121	30655	79135	—
Sachsen	127	44362980	142472	147	175432	11288	149638	14506	—
Schleswig-Holstein	8	519790	—	—	—	—	—	—	—
Hannover	44	14304340	52	10	23171	23171	—	—	—
Westfalen	5	1682944	—	—	—	—	—	—	—
Hessen-Nassau	4	1761069	1646	—	12433	—	—	12433	—
Rheinland	11	5728469	114805	—	144890	—	—	144890	—
Königreich Preussen	314	113649977	790806	2993	616745	63580	255558	297607	—
Bayern	2	879170	—	—	—	—	—	—	—
Sachsen	4	1893210	14461	270	—	—	—	—	—
Württemberg	4	1012844	117632	57241	—	—	—	—	—
Baden und Elsass-Lothr.	[1]) 2	490746	52420	—	100880	—	—	—	10088
Hessen	3	1644855	14206	—	14153	—	—	14153	—
Mecklenburg	11	5180278	86	—	—	—	—	—	—
Thüringen	5	2016595	—	—	—	—	—	—	—
Braunschweig	32	10004670	21484	240	80809	80809	—	—	—
Anhalt	28	8437950	8317	—	—	—	—	—	—
Zusammen 1894/95	405	145210295	1019362	60744	812587	144389	255558	311760	10088
Dagegen 1893/94	405	106443515	1174405	52657	816625	181470	270651	263075	9719
b) Zucker-									
Westpreussen	2	—	611887	—	—	—	—	—	—
Brandenburg u. Pommern	2	—	655408	61	—	—	—	—	—
Schlesien	2	—	295365	—	—	—	—	—	—
Prov. Sachsen	11	—	3600043	70892	—	—	—	—	—
Schleswig-Holstein	2	—	667702	706	—	—	—	—	—
Hannover	8	—	19869	—	131899	—	—	—	131899
Westfalen	2	—	20446	595	—	—	—	—	—
Rheinland	10	—	545321	28049	—	—	—	—	—
Königreich Preussen	34	—	6416036	100303	131899	—	—	—	131899
Bayern	3	—	690550	299	—	—	—	—	—
Sachsen	3	—	10927	20447	—	—	—	—	—
Braunschweig	6	—	630859	4837	—	—	—	—	—
Hamburg	7	—	9834	135	—	—	—	—	—
And. Bundesstaat. (Bad., Thüringen, Anhalt)	3	—	525833	—	—	—	—	—	—
Zusammen 1894/95	56	—	8284039	126021	131899	—	—	—	131899
Dagegen 1893/94	57	—	6692129	68572	42812	—	—	—	42812
c) Melasse-Ent-									
Königreich Preussen (Schles., Sachsen, Hann.)	3	—	15230	—	524723	—	—	—	524723
Andere Bundesstaaten (Braunschweig, Thüringen, Anhalt)	3	—	27444	76722	919146	—	—	—	919146
Zusammen 1894/95	6	—	42674	76722	1443869	—	—	—	1443869
Dagegen 1893/94	6	—	67644	53787	1314254	—	—	—	1292979
Zucker-Fabriken									
Im deutschen Zollgebiet	467	145210295	9346075	263487	2388355	144389	255558	311760	1676648
Dagegen im Vorjahr	468	106443515	7934178	175016	2173691	181470	270651	263075	[3] 1432981

[1]) Die badische Fabrik ist mit einer Zucker-Raffinerie und einer Melasse-Entzuckerungsanstalt verbunden, dagegen die Raffinerie unter b) und die Melasse-Entzuckerungsanstalt unter c) aufgeführt worden. Eine derartige enthalten sind. — [2]) Darunter Zuckerwerk 2121 (100 k). — [3]) Mit Substitution noch 4239 hk, andere Verfahren

ꞏckers bestimmten Anstalten mit Ausnahme solcher, welche lediglich versteuerte Producte aus Rüben 7 d. Ges.)

Rohzucker aller Producte	II. Erzeugte Zucker: Raffinirte und Consum-Zucker: Krystallzucker	granulirte Zucker	Candis	Brotzucker	Platten-, Stangen- und Würfelzucker	Stücken- und Krümelzucker (crushed und pilé)	gemahlene Raffinaden und Melis	Farine	Flüssige Raffinade einschl. des Invertzuckersyrups	Zusammen	Zucker-Abläufe: Speisesyrup	andere Abläufe
:ucker-Fabriken.												
97865	213	—	—	—	—	—	—	—	—	213	—	19082
1015239	275	—	—	—	—	—	391	—	—	666	—	186076
508409	73	126	—	—	—	—	9152	16	—	9367	—	104593
568223	168	—	—	—	—	—	89	—	—	257	—	86403
1583948	80	—	—	—	—	—	33615	26870	—	60565	—	162728
1878048	363	117537	—	106884	55333	17082	282386	100526	—	680111	—	412784
4967301	23060	201081	—	3	—	—	37889	205	—	262238	—	1131373
61362	74	—	—	—	—	—	—	—	—	74	—	7996
1674181	35085	—	—	—	217	476	—	—	—	35778	—	311773
132942	52690	—	—	—	—	—	—	—	—	52690	—	42134
164867	28550	—	—	—	—	—	—	—	—	28550	—	49813
576338	53458	—	—	—	126879	10823	20747	—	—	211902	352	171734
3228723	194084	318744	—	106887	182429	28381	384269	127617	—	1342411	352	2686889
100948	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	32676
202874	238	—	—	—	—	1925	29037	—	—	31200	—	12716
120194	1514	—	—	104229	13601	10	9425	13264	22735	164778	—	36648
33322	5157	—	—	36907	23839	—	16220	2533	—	84656	—	32845
175016	21954	—	—	—	—	—	—	—	—	21954	—	40529
662209	7	—	—	—	—	—	—	—	—	7	—	103368
217528	322	—	—	—	—	—	—	—	—	322	—	40166
1153008	72304	—	—	—	—	—	—	170	—	72474	—	283769
867399	63	50810	—	34907	—	3946	9419	104	—	99249	—	201796
6761221	295643	369554	—	282930	219869	34262	448370	143688	22735	1817051	352	3470902
2568272	197631	319460	—	293602	197866	80438	381396	177743	21092	1669228	4589	2792989
ꞏaffinerien.												
5752	1499	355156	—	43539	39017	12890	76245	2640	—	530986	—	52287
14340	—	228060	—	148320	39377	1966	161111	5602	72	584508	1660	53259
546	—	10150	—	74399	6395	481	65690	95708	—	252823	—	21265
31949	19371	1749802	36265	410891	410243	67841	517731	64667	2776	3279587	1033	299885
—	64935	194570	—	56228	106007	3846	148998	15677	—	590261	—	57669
—	—	2970	13785	—	235	—	44342	3511	—	64843	996	18033
—	—	1793	13620	—	—	—	44	2405	—	17862	—	2312
2	93048	68865	43364	72505	112153	2797	82972	21619	1	497324	4494	37795
52589	178853	2611366	107034	805882	713427	89821	1097133	211829	2849	5818194	8183	542510
423	47853	—	5815	218526	238704	20848	94847	14049	—	640642	—	66924
—	65	—	15421	1579	417	697	845	2390	5321	2) 28856	3045	1776
18904	107458	151505	2446	156873	44449	4040	79188	8356	—	553815	—	41950
—	—	—	7825	—	—	—	—	60	—	7885	2255	—
3100	324	182004	—	98387	65403	2781	111459	5287	—	465645	—	44169
75016	334553	2944875	138541	1280747	1062400	118187	1383472	241971	8170	[2] 7515037	13483	697329
47145	240793	1837360	120875	1174675	913680	116845	1341111	245405	5852	5096596	11835	536028
zuckerungs-Anstalten.												
75362	—	—	—	—	27	363	153525	—	—	153915	19062	25241
8508	2782	—	—	—	14773	5488	397263	15046	—	435352	—	79818
83870	2782	—	—	—	14800	5851	550788	15046	—	589267	19062	105059
89658	2397	—	—	—	13932	4814	500190	9133	—	530466	21710	75132
überhaupt.												
16920107	632978	3314429	138541	1563677	1297069	158300	2382630	400705	30905	[2] 9921355	32897	4273290
12705075	440821	2156820	120875	1468277	1125478	202097	2222697	432281	26944	8196290	38134	3404149

In früheren Jahren sind diese 3 Betriebe getrennt, d. h. unter a) nur die Rohzucker-Gewinnung dieser Fabrik, Trennung ist nicht mehr durchführbar, weshalb jetzt unter a) die Betriebs-Ergebnisse dieser Fabrik im Ganzen 21275 hk.

Zucker-Fabriken im Sinne des Gesetzes vom 31. Mai 1891 sind alle zur Herstellung krystallisirten Rüben- weiter bearbeiten.

Verwaltungs-Bezirke	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	I. Verwendete Zuckerstoffe							
		Rohe Rüben	Roh-zucker	Raffinirte Zucker	Zucker-Abläufe				
					im Ganzen	Hiervon wurden entzuckert mittels			
						Osmose	Elution und Fällung	Aus-scheidung	Strontian-Verfahren
a) Rüben-									
Ostpreussen	3	746595	125	—	—	—	—	—	—
Westpreussen	19	8155730	5	—	25967	—	8082	17885	—
Brandenburg	14	4324940	6111	155	28758	—	—	28758	—
Pommern	10	4521640	700	—	—	—	—	—	—
Posen	17	12047880	5059	404	67183	—	67183	—	—
Schlesien	57	15593600	519831	2277	138911	29121	30655	79135	—
Sachsen	127	44362980	142472	147	175432	11288	149638	14506	—
Schleswig-Holstein	3	519790	—	—	—	—	—	—	—
Hannover	44	14304340	52	10	23171	23171	—	—	—
Westfalen	5	1682944	—	—	—	—	—	—	—
Hessen-Nassau	4	1761069	1646	—	12433	—	—	12433	—
Rheinland	11	5728469	114805	—	144890	—	—	144890	—
Königreich Preussen	314	113649977	790806	2993	616745	63580	255558	297607	—
Bayern	2	879170	—	—	—	—	—	—	—
Sachsen	4	1893210	14461	270	—	—	—	—	—
Württemberg	4	1012844	117632	57241	—	—	—	—	—
Baden und Elsass-Lothr.	[1] 2	490746	52420	—	100880	—	—	—	100880
Hessen	3	1644855	14206	—	14153	—	—	14153	—
Mecklenburg	11	5180278	36	—	—	—	—	—	—
Thüringen	5	2016595	—	—	—	—	—	—	—
Braunschweig	32	10004670	21484	240	80809	80809	—	—	—
Anhalt	28	8437950	8317	—	—	—	—	—	—
Zusammen 1894/95	405	145210295	1019362	60744	812587	144389	255558	311760	100880
Dagegen 1893/94	405	106443515	1174405	52657	816625	181470	270651	263075	97190
b) Zucker-									
Westpreussen	2	—	611887	—	—	—	—	—	—
Brandenburg u. Pommern	2	—	655408	61	—	—	—	—	—
Schlesien	2	—	295365	—	—	—	—	—	—
Prov. Sachsen	11	—	3600048	70892	—	—	—	—	—
Schleswig-Holstein	2	—	667702	706	—	—	—	—	—
Hannover	3	—	19869	—	131899	—	—	—	131899
Westfalen	2	—	20446	595	—	—	—	—	—
Rheinland	10	—	545321	28049	—	—	—	—	—
Königreich Preussen	34	—	6416036	100303	131899	—	—	—	131899
Bayern	3	—	690550	299	—	—	—	—	—
Sachsen	3	—	10927	20447	—	—	—	—	—
Braunschweig	6	—	630859	4837	—	—	—	—	—
Hamburg	7	—	9834	135	—	—	—	—	—
And. Bundesstaat. (Bad., Thüringen, Anhalt)	3	—	525833	—	—	—	—	—	—
Zusammen 1894/95	56	—	8284039	126021	131899	—	—	—	131899
Dagegen 1893/94	57	—	6692129	68572	42812	—	—	—	42812
c) Melasse-Ent-									
Königreich Preussen (Schles., Sachsen, Hann.)	3	—	15230	—	524723	—	—	—	524723
Andere Bundesstaaten (Braunschweig, Thüringen, Anhalt)	3	—	27444	76722	919146	—	—	—	916146
Zusammen 1894/95	6	—	42674	76722	1443869	—	—	—	1443869
Dagegen 1893/94	6	—	67644	53787	1314254	—	—	—	1292979
Zucker-Fabriken									
Im deutschen Zollgebiet	467	145210295	9346075	263487	2388355	144889	255558	311760	1676648
Dagegen im Vorjahr	468	106443515	7934178	175016	2173691	181470	270651	263075	[3] 1432981

[1]) Die badische Fabrik ist mit einer Zucker-Raffinerie und einer Melasse-Entzuckerungsanstalt verbunden. dagegen die Raffinerie unter b) und die Melasse-Entzuckerungsanstalt unter c) aufgeführt worden. Eine derartige enthalten sind. — [2]) Darunter Zuckerwerk 2121 (100 k). — [3]) Mit Substitution noch 4239 hk, andere Verfahren

zuckers bestimmten Anstalten mit Ausnahme solcher, welche lediglich versteuerte Producte aus Rüben (§ 7 d. Ges.)

II. Erzeugte Zucker

Rohzucker aller Producte	Raffinirte und Consum-Zucker										Zucker-Abläufe:	
	Krystallzucker	granulirte Zucker	Candis	Brotzucker	Platten-, Stangen- und Würfelzucker	Stücken- und Krümelzucker (crushed und pilé)	gemahlene Raffinaden und Melis	Farine	Flüssige Raffinade einschl. des Invertzuckersyrups	Zusammen	Speisesyrup	andere Abläufe
zucker-Fabriken.												
97865	213	—	—	—	—	—	—	—	—	213	—	19082
1015239	275	—	—	—	—	—	391	—	—	666	—	180076
508409	73	126	—	—	—	—	9152	16	—	9367	—	104593
568223	168	—	—	—	—	—	89	—	—	257	—	86403
1583948	80	—	—	—	—	—	33615	26870	—	60565	—	162728
1878048	363	117537	—	106884	55333	17082	282386	100526	—	680111	—	412784
4967301	23060	201081	—	3	—	—	37889	205	—	262238	—	1131373
61362	74	—	—	—	—	—	—	—	—	74	—	7996
1674181	35085	—	—	—	217	476	—	—	—	35778	—	311775
132943	52690	—	—	—	—	—	—	—	—	52690	—	42134
164867	28550	—	—	—	—	—	—	—	—	28550	—	49313
576338	53453	—	—	—	126879	10823	20747	—	—	211902	352	171734
13228723	194084	318744	—	106887	182429	28381	384269	127617	—	1342411	352	2680869
100948	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	32678
202874	238	—	—	—	—	1925	29037	—	—	31200	—	12716
120191	1514	—	—	104229	13601	10	9485	13264	22735	164778	—	36648
83322	6157	—	—	36907	23839	—	16220	2533	—	84656	—	32845
175016	21954	—	—	—	—	—	—	—	—	21954	—	40529
662209	7	—	—	—	—	—	—	—	—	7	—	103368
217528	322	—	—	—	—	—	—	—	—	322	—	40166
1153008	72304	—	—	—	—	—	—	170	—	72474	—	283769
867399	63	50810	—	34907	—	3946	9419	104	—	99249	—	201796
16761221	295643	369554	—	282930	219869	34262	448370	143688	22735	1817051	352	3470902
12568272	197631	319460	—	293602	197866	80438	381396	177745	21092	1669228	4589	2792989
Raffinerien.												
5752	1499	355156	—	43539	39017	12890	76245	2640	—	530986	—	52287
14340	—	228060	—	148320	89377	1966	161111	5602	72	584508	1660	53259
546	—	10150	—	74399	6395	481	65690	95708	—	252823	—	21265
31949	19371	1749802	36265	410891	410243	67841	517731	64667	2776	3279587	1083	299885
—	64935	194570	—	56228	106007	3846	148998	15677	—	590261	—	57669
—	—	2970	13785	—	235	—	44342	3511	—	64843	996	18038
—	—	1793	13620	—	—	—	44	2405	—	17862	—	2312
2	93048	68865	43364	72506	112153	2797	82972	21619	1	497324	4494	37795
52589	178853	2611366	107034	805882	713427	89821	1097133	211829	2849	5818194	8183	542510
423	47853	—	5815	218526	238704	20848	94847	14049	—	640642	—	66924
—	65	—	15421	1579	417	697	845	2390	5321	2) 28856	3045	1776
18904	107458	151505	2446	156373	44449	4040	79188	8356	—	553815	—	41950
—	—	—	7825	—	—	—	—	60	—	7885	2255	—
3100	324	182004	—	98387	65403	2781	111459	5287	—	465645	—	44169
75016	334553	2944875	138541	1280747	1062400	118187	1383472	241971	8170	[2] 7515037	13483	697329
47145	240793	1837360	120875	1174675	913680	116845	1341111	245405	5852	5996596	11835	536028
zuckerungs-Anstalten.												
75362	—	—	—	—	27	363	153525	—	—	153915	19062	25241
8508	2782	—	—	—	14773	5488	397263	15046	—	435352	—	79818
83870	2782	—	—	—	14800	5851	550788	15046	—	589267	19062	105059
89658	2397	—	—	—	13932	4814	500190	9133	—	530466	21710	75132
überhaupt.												
16920107	632978	3314429	138541	1563677	1297069	158300	2382630	400705	30905	[2] 9921355	32897	4273290
12705075	440821	2156820	120875	1468277	1125478	202097	2222697	432281	26944	8196290	38134	3404149

In früheren Jahren sind diese 3 Betriebe getrennt, d. h. unter a) nur die Rohzucker-Gewinnung dieser Fabrik, Trennung ist nicht mehr durchführbar, weshalb jetzt unter a) die Betriebs-Ergebnisse dieser Fabrik im Ganzen 21275 hk.

Durchschnittspreise von Zucker und Melasse während der einzelnen Monate.

(Preise für Rohzucker ohne, für Raffinade mit Verbrauchsabgabe.)

Grosshandels-Preise	Aug. 1894 Mark	Sept. 1894 Mark	Oct. 1894 Mark	Nov. 1894 Mark	Dec. 1894 Mark	Jan. 1895 Mark	Febr. 1895 Mark	März 1895 Mark	April 1895 Mark	Mai 1895 Mark	Juni 1895 Mark	Juli 1895 Mark	Im Durchschnitt 18⁹⁴/₉₅ Mark	Im Durchschnitt 18⁹³/₉₄ Mark
Rohzucker — 100 k.														
Braunschweig; Korn-, 92 Proc. Rendement . .	24,90	23,40	21,30	20,33	18,63	18,64	19,79	19,95	20,21	21,28	20,90	—	20,85	26,83
Halle a/S.; 92 Proc. Rendement	24,10	22,75	21,37	20,01	18,70	18,86	19,65	19,90	20,25	22,00	20,75	21,70	20,84	27,15
Köln; heller Korn-, 92 Proc. Rendement	26,22	25,98	22,88	21,80	20,25	20,48	21,25	21,65	21,86	23,78	23,02	23,22	22,70	29,63
Magdeburg; I. Product, Korn, 92 Proc. Rendement	24,57	22,85	21,34	20,09	18,60	18,64	19,75	19,95	20,25	21,94	21,18	21,67	20,90	27,23
Ohne Sack, netto Tara, 3 Monat Ziel.														
Raffinade — 100 k.														
Braunschweig; ff. Melis (Brot)	50,50	51,00	49,13	46,25	44,38	42,63	43,88	44,10	44,50	46,00	46,50	46,50	46,28	54,74
Halle a/S.; fein Brot . .	50,00	—	—	45,65	43,17	42,70	43,67	43,80	44,06	46,50	45,88	45,63	45,11	53,90
Köln; mit kleinen Etiquettes	52,25	51,63	49,70	47,94	46,25	45,50	47,00	47,50	47,50	48,70	49,31	48,75	48,50	56,93
Magdeburg; Ia. (Brot) . .	50,52	50,50	46,50	45,50	43,50	42,00	43,00	43,25	43,63	45,60	46,00	45,38	45,45	53,38
Ohne Fass, Papier für Zucker, Braunschweig, Halle 3 Monat; Köln und Magdeburg 2 Monat Ziel.														
Melasse — 100 k.														
Braunschweig; unosmosirte, 43° Bé., ohne Tonne . .	—	2,80	2,60	2,60	2,38	2,17	2,08	1,95	1,90	1,80	1,67	1,81	2,16	4,02
Halle a/S.; unosmosirte, ohne Tonne	—	2,70	2,50	2,40	2,23	1,94	1,85	1,85	—	—	—	1,65	2,14	4,17
Magdeburg; zu Brennzwecken, ohne Tonne .	2,78	2,73	2,56	2,39	2,16	1,88	1,86	1,85	1,80	1,62	1,60	1,55	2,07	3,99

Die Ergebnisse der Betriebsjahre 1875/76 bis 1894/95.

Zahl, Einrichtung und Arbeitszeit der Rübenzuckerfabriken des Deutschen Zollgebiets, Gewinnung und Verarbeitung der Rüben.
(Vgl. J. 1894, 857.)

Betriebsjahre	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben: Zahl	mit zusammen Pferdekräften	Von den Fabriken gewannen den Saft mittels Diffusion	Pressverfahrens	anderer Verfahren	An Rüben wurden verarbeitet hk	Auf 1 ha wurden Rüben gewonnen hk	In einer 12stündigen Arbeitsschicht wurden Rüben verarbeitet hk	Aus den verarbeiteten Rüben wurde gewonnen Rohzucker aller Producte hk	Aus 100 k Rüben wurde gewonnen Rohzucker aller Producte k	Zur Darstellung von 1 hk Rohzucker waren an Rüben erforderlich hk
1875/76	332	2300	23 325	157	137	38	41 612 842	293	454	3 580 482	8,60	11,62
1880/81	333	2812	32 269	309	20	4	63 222 030	327	771	5 559 151	8,79	11,37
1884/85	408	4196	56 119	402	4	2	104 026 883	329	1072	11 230 303	10,79	9,26
1885/86	399	4188	57 194	395	3	1	70 703 168	302	1077	8 081 049	11,43	8,75
1892/93	401	5122	81 596	401	—	—	98 119 397	279	1574	11 751 374	11,98	8,35
1893/94	405	5256	87 421	405	—	—	106 443 515	275	1682	13 190 057	12,36	8,09
1894/95	405	5324	94 952	405	—	—	145 210 295	329	1811	17 693 312	12,17	8,22

Die Hauptergebnisse der 11 Betriebsjahre

Betriebsjahr	Fabriken in Betrieb	Rübenanbau	Ertrag für 1 Hektar	Rübenverarbeitung	Zuckerproduction in Rohzuckerwerth	Ausbeute	Melasseproduction	Einfuhr: Zucker in Rohzuckerwerth	Einfuhr: Melasse und Syrup
		ha	hk	hk	hk	Proc.	hk	hk	hk
1884/85	408	316 200	329	104 026 883	11 230 303 *237 000 11 467 303	10,79	†3 434 997	34 715	36 188
1885/86	399	234 117	302	70 703 168	8 081 049 *300 000 8 381 049	11,43	†2 301 775	39 869	28 942
1886/87	401	276 889	300	83 066 712	9 856 278 *381 061 10 237 339	11,87	†3 995 380	31 918	27 167
1887/88	391	263 786	264	69 639 606	9 106 984 *484 200 9 591 184	13,08	†3 990 239	58 343	26 842
1888/89	396	280 007	282	78 961 830	9 445 046 *469 720 9 914 766	11,96	†3 486 655	41 362	21 241
1889/90	401	304 435	329	98 226 352	12 136 892 *472 265 12 609 157	12,36	†3 779 954	39 240	25 480
1890/91	406	333 802	322	106 233 194	12 844 853 *510 489 13 355 342	12,09	†4 431 214	67 614	21 302
1891/92	403	348 678	282	94 880 022	11 443 676 *529 132 11 972 808	12,06	†3 905 704	81 079	52 459
1892/93	401	352 015	279	98 119 397	11 751 374 *589 918 12 341 292	11,98	2 989 980	20 541	4 755
1893/94	405	386 481	275	106 443 515	13 190 057 *493 367 13 683 424	12,36	3 404 149	10 979	1 202
1894/95 [1]	405	440 467	329	145 255 594	17 724 584 *591 662 18 316 246	12,22	3 923 550	12 309	2 682

Anmerkungen. Die mit * bezeichneten Zahlen enthalten bis 1891/92 die Netto-
Raffinerien aus Melasse gewonnen worden ist. Von 1892/93 an bezeichnen sie die Pro-
†) Ungenau, weil damals die Statistik der Melasse-Production noch unvollständig war. —

1884/85 bis 1894/95. (Vgl. D. Zucker. 1895.)

Ausfuhr				Verbrauch		Magdeburger Durchschnittspreis f. 92 Proc. Rendement ohne Ausfuhrvergütung	Netto-Ertrag	
Rohzucker und Zucker ohne Ausfuhrvergütung hk	Raffinaden hk	Rohzucker und Raffinaden in Rohzuckerwerth hk	Melasse und Syrup hk	in Rohzuckerwerth hk	für den Kopf der Bevölkerung k	Mk. f. 1 hk	an Steuer und Zoll 1000 Mk.	derselbe für den Kopf der Bevölkerung Mk.
5 538 334	1 079 006	6 737 229	650 618	4 546 064	9,9	26,30	39 369	0,86
4 041 080	865 885	5 003 174	551 206	3 133 579	6,8	28,61	24 492	0,53
4 897 215	1 542 617	6 611 235	245 508	4 016 395	8,6	23,29	33 624	0,72
3 447 654	1 529 566	5 147 172	575 463	4 424 035	9,3	29,14	14 677	0,31
4 124 695	1 798 024	6 122 499	245 699	3 973 492	8,2	32,36	30 095	0,62
4 938 922	2 252 283	7 441 458	170 449	4 967 956	10,1	25,25	80 559	1,64
4 882 722	2 357 589	7 502 265	421 632	5 225 038	10,6	27,00	75 760	1,52
4 366 921	2 305 973	6 929 113	638 734	5 291 831	10,6	27,97	72 042	1,43
4 254 833	2 706 073	7 261 580	1 006 593	5 570 215	11,0	30,22	52 215	1,03
4 379 405	2 613 437	7 283 225	512 515	5 740 333	11,2	25,98	82 231	1,61
6 096 626	3 917 165	10 449 022	408 070	6 186 566	11,94	20,88	84 611	1,63

Production der Melasse-Entzuckerungsanstalten sowie den Zucker, der in Rohzucker-duction der Raffinerien und Melasse-Entzuckerungsanstalten abzüglich des Einwurfs. — 1) Die Zahlen für 1894/95 sind zum Theil noch als vorläufige zu betrachten.

Deutschland. — Gesammtstatistik. (Tonnen.)

Monat	Zahl der Fabriken		Rübenverarbeitung		Nettoproduction		Einfuhr, in Rohz. ausged.		Ausfuhr, in Rohzucker ausgedr.		Verbrauch		Bestände	
	95/96	94/95	1895/96	1894/95	1895/96	1894/95	95/96	94/95	95/96	94/95	95/96	94/95	95/96	94/95
August . .	—	—	—	—	18816	18884	63	71	64984	41977	53619	46987	221325	78026
September .	210	323	498299	836314	68615	97281	92	134	32199	27366	51053	39237	206769	108104
October . .	395	403	4079225	3963392	474099	421029	192	298	52897	92931	64718	67927	562839	369307
November .	397	405	4190728	4183578	501403	473515	112	112	84984	146062	58610	68353	920762	628607
December .	345	396	2456690	3504509	715845	407542	79	84	102686	135228	51634	50663	1082366	850229
Januar . .	81	263	447180	1662525	114150	221185	97	113	64240	94598	42470	42949	1089903	933952
			11672122	14150318	*1492321	1639405	635	*789	401990	538162	322104	316116		
Februar . .	—	78	—	342729	—	79751	—	31	—	28471	—	44123	—	940407
März . . .	—	16	—	29552	—	38848	—	77	—	74839	—	49525	—	854968
April . . .	—	—	—	—	—	18882	—	106	—	128886	—	48313	—	696696
Mai . . .	—	—	—	—	—	18030	—	69	—	128120	—	56357	—	530318
Juni . . .	—	—	—	—	—	18782	—	65	—	78185	—	48416	—	421782
Juli . . .	—	—	—	—	—	18724	—	92	—	68240	—	55794	—	321040
Zusammen			—	*14525559	—	*1831625	—	1230	—	104496	—	* 618656	—	—

* Wegen nachträglicher Berichtigung stimmt die Addition der einzelnen Posten mit der Endsumme nicht überein.

Production und vorläufige Productions-Schätzungen.

	1895/96 *)	1894/95	1893/94	1892/93
Deutschland	1 590 000	1 804 400	1 368 300	1 230 000
Oesterreich	747 700	1 043 000	832 000	793 000
Frankreich	627 900	745 000	540 000	548 700
Russland	668 200	595 000	650 000	450 000
Belgien	316 400 (Belgien und Holland)	250 000	226 000	170 000
Holland		85 000	72 000	140 000 (Holland und Andere Länder)
Andere Länder	130 000	140 000	110 000	
Rübenzucker zusammen	4 080 200	4 662 400	3 798 300	3 331 700
Rohrzuckerernten Willett & Gray	2 855 700	3 529 849	3 490 470	3 040 486
Zusammen	6 935 900	8 192 249	7 278 770	6 372 186

*) Geschätzt.

Scheidung des Rübensaftes ist vereinzelt Elektricität angewendet worden. Auch beim Filtriren des Saftes sind theilweise Aenderungen vorgenommen worden; so wird der Rohsaft zu seiner Reinigung in einer Fabrik über zerkleinerten Kork, in einer anderen über Holzmehl und Kieselguhr geleitet.

Die Entzuckerung der Melasse wird in den Rübenzuckerfabriken (mittels der Elution, Ausscheidung, Osmose u. s. w.) nicht mehr in demselben Umfange wie früher betrieben. Dagegen haben die besonderen Melasseentzuckerungsanstalten, die jetzt sämmtlich das Strontianverfahren anwenden und sehr leistungsfähig sind, ihren Betrieb in den letzten Jahren wesentlich erweitert, und weitere erhebliche Betriebsverstärkungen stehen in Aussicht. Da die Ausfuhr von Melasse nach dem Auslande erheblich abnehmen wird, ihre Verarbeitung zu Branntwein steuergesetzlich eingeschränkt ist und ihre Verwendung zur Viehfütterung nur verhältnissmässig langsame Fortschritte macht, so werden viele Rübenzuckerfabriken bestimmt, sich an Entzuckerungsanstalten zu betheiligen, um sicheren Absatz für ihr Erzeugniss zu erhalten.

Für das Rendement, d. h. die aus dem Rohzucker zu erzielende Ausbeute war im Betriebsjahre 1893/94 gegen den Wunsch der Rohzuckerfabriken eine neue Berechnungsweise eingeführt worden, wobei von dem durch die Polarisation festgestellten Zuckergehalt nicht wie vorher die fünffache Menge der Asche, sondern der Gesammtnichtzucker (die organischen und unorganischen Verunreinigungen des Rohzuckers) in $2^1/_2$fachem Betrage abgezogen werden. Der Einkauf von Rohzucker nach diesem neuen Rendement soll jedoch die Käufer nicht immer befriedigt haben, weil die Zucker der letzten Campagne vielfach hohen Aschengehalt besassen und deshalb nach dem alten Rendement den Raffinerien billiger gekommen wären. Für die Ausfuhr wird immer noch ausschliesslich nach dem alten Rendement gehandelt.

Das Rendement des hergestellten I. Productes betrug 88 bis 94 Proc., der Nachproducte 70 bis 85 Proc. Die Erstproducte werden in der Regel auf der Grundlage von 75 Proc. Rendement gehandelt, derart, dass die über die betreffende Grundlage hinausgehenden Procente besonders berechnet und bezahlt werden.

Von den Abfällen der Rübenzuckerfabrikation werden die Schnitzel in der Regel den Rübenlieferanten in einem bestimmten Verhältniss zum Rübengewicht (meist 40 bis 45 Proc.) unentgeltlich zurückgeliefert; wo dies nicht geschieht, werden die Rüben entsprechend höher bezahlt. Der den Fabriken verbleibende Rest wird von ihnen freihändig verkauft, doch sind dafür im letzten Betriebsjahre nicht so hohe Preise erzielt worden als im vergangenen, weil die Futterernte gut gerathen war. Um den Schnitzeln durch Trocknen bessere Haltbarkeit und Transportfähigkeit zu geben, sind wieder von mehreren Rübenzuckerfabriken besondere Trockenanstalten errichtet worden; der Absatz auch der Trockenschnitzel war aber nicht so lohnend als im Vorjahr.

Das Verfüttern der Melasse hat im letzten Betriebsjahre nicht in dem Maasse zugenommen als man gehofft hatte, jedoch immerhin Fortschritte gemacht. Sie ist in verschiedener Weise dem Vieh zugeführt worden, entweder als dünnflüssige Tränke oder in Gemischen von fester Form, zum Theil mit Kraftfutter (Palmkernkuchen-, Kokosnuss- oder Rapskuchenmehl, Weizenkleie u. dgl.) und zum Theil mit Torf vermischt, vielfach auch in Verbindung mit den Schnitzeln als Melasseschnitzel.

Da nicht nur in Deutschland, sondern auch in den Nachbarländern die Erzeugung von Rübenzucker bedeutend zugenommen hatte, auch die Rohrzuckerernte günstig war, so fielen die Zuckerpreise in der ersten Hälfte des Betriebsjahres fortwährend und gingen auf einen Stand herab, wie er so tief noch nie zuvor erreicht worden war. Auf die Entwerthung des deutschen Zuckers war auch die differentielle Zollbehandlung beim Eingang in die Vereinigten Staaten von Amerika von Einfluss. Erst im Frühjahr, als man eine geringere Ausfuhr von Zucker aus Cuba wegen des dortigen Aufstandes erwartete, auch bekannt wurde, dass in

Europa bedeutend geringere Flächen als 1894 mit Zuckerrüben bepflanzt werden, stiegen die Zuckerpreise wieder bis Mitte Mai, um dann wieder bis zum Schlusse des Betriebsjahres nochmals etwas zurückzugehen. Auch die Melassepreise gestalteten sich sehr ungünstig, da mit der Steigerung der Zuckerproduction eine bedeutende Mehrerzeugung an Melasse verbunden war und Frankreich im November 1894 den Eingangszoll auf Melasse bedeutend erhöhte.

Das financielle Ergebniss der Campagne 1894/95 war für die Rübenzuckerfabriken meist ein sehr ungünstiges, namentlich für solche, die in der Hauptsache auf Kaufrüben angewiesen waren und für diese die im Voraus verabredeten Preise bezahlen mussten, die zu den gesunkenen Zuckerpreisen in keinem Verhältniss standen.

Zucker aus Rohr u. dgl.

Die Krankheiten des Zuckerrohres bespricht W. Krüger (D. Zucker. 1895, 829). — Die Gummikrankheit des Rohres auf Mauritius wird nach Cobb durch einen Bacillus veranlasst. (Vgl. Sucr. ind. 46, 187.)

Die Halme und Knoten des Zuckerrohres bespricht Beeson (Bull. Assoc. 13, 362).

Vorrichtung zum Auspressen von Zuckerrohr nach D. Drummond (D. R. P. Nr. 79097).

Nichtzuckerbestandtheil des Zuckerrohrsaftes ist nach Maxwell (Bull. Assoc. 13, 371) ein durch Alkohol fällbares Gummi.

Eiweissgehalt des Rohrsaftes. Nach C. J. v. Lookeren-Campagne (D. Zucker. 1895, 22) enthält Rohrsaft nur 0,015 bis 0,028 Proc. Gesammtstickstoff.

Zur Reinigung von Rohrsaft will Du Beauffret (Bull. Assoc. 13, 132) Baryt verwenden. (Vgl. S. 813.)

Saftreinigung. Nach Prinsen-Geerligs (D. Zucker. 1895, 986) werden Phosphorsäure und sog. Ehrmannit mit Erfolg in der Rohrzuckerindustrie zur Saftreinigung verwandt, entweder bereits in der Defäcation, wenn der Rohrsaft nur wenig Unreinigkeiten enthält und specifisch schwer ist, um dadurch das Sinken des entstehenden Niederschlages zu befördern, oder man verwendet dieselben als Zusatz zu Dicksäften und Syrupen zur Verminderung der organischen Kalksalze, wodurch das Kochen gefördert, die Farbe der Sude heller, das Rendement an Zucker gesteigert und das Centrifugiren erleichtert wird. Die für denselben Zweck brauchbare schweflige Säure hat den Nachtheil, dass man ihre Anwendung nicht so in der Hand hat, als die der löslichen Phosphorsäurepräparate. Der sehr hohe Preis, welchen die letzteren haben, veranlasste Prinsen-Geerligs Versuche darüber anzustellen, ob sich die Präparate im gegebenen Falle nicht billiger herstellen lassen. Dazu wurden die Präparate des Handels und ein auf Java auf einer Zuckerfabrik gewonnenes Product aus Knochenasche und Schwefelsäure untersucht:

		Lösliche Phosphorsäure	Ehrmannit	Ehrmannit	Knochenasche mit Schwefelsäure
$CaH_4P_2O_8$	löslich	2,27	28,19	38,18	10,53
$Fe_2(H_4P_2O_8)_3$	löslich	7,75	12,74	2,63	5,92
H_3PO_4	löslich	45,91	18,53	15,89	0,98
$CaSO_4$	löslich	—	4,93	1,53	38,62
$Ca_3P_2O_8$	unlöslich	—	4,44	2,73	25,13
$Fe_2P_2O_8$	unlöslich	—	2,90	6,91	0,75
Sand	unlöslich	—	0,73	1,10	4,62
Wasser		44,07	27,54	31,03	13,45
Freie und halbgebundene P_2O_5 (Säurewerth)		36,65	29,93	27,90	7,50

Zur Darstellung von sog. Ehrmannit wird das käufliche Doppelsuperphosphat empfohlen. Hat man durch Bestimmung des Kalk- oder Phosphorsäuregehaltes des Auszuges eines Doppelsuperphosphates die Menge der Schwefelsäure festgestellt, die zur Entbindung des Calciums in der Lösung nöthig ist, so nimmt man vorsichtshalber 5 Proc. des Betrages weniger. Die Lösung und die Schwefelsäure werden vorsichtig in einer kupfernen Kochpfanne gemengt und die Flüssigkeit so lange eingedampft, bis eine Probe derselben Flüssigkeit kalt ein spec. Gewicht von 1,5 hat. Man lässt abkühlen, zieht die helle Flüssigkeit ab und wäscht die zurückbleibenden Gypskrusten mit wenig Wasser ab. Lässt man die dicke Flüssigkeit noch einige Wochen stehen, so krystallisirt noch etwas Gyps aus und dann ist dieselbe zum Gebrauch fertig.

Caramelstoffe des Zuckerrohres. C. R. Volmer (Z. Zucker. 1895, 451) unterscheidet nach dem Verhalten gegen Alkohol, kaltem und heissem Wasser: Caramelan, Caramelen und Caramelin. Metalle werden durch Caramel stark angegriffen.

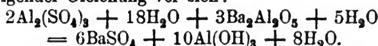
Tafelsyrupe werden nach H. C. Horton (Z. Zucker. 1895, 913) in Louisiana durch Mischen von Traubenzuckersyrup mit „cane stock", d. h. Rohrzuckermelasse hergestellt unter Zusatz von Vanille u. dgl. und kommt dann als „Honigsyrup" oder „Ahornsyrup" in den Handel.

Ahornzucker. Der Anbau von Zuckerahorn, Acer saccharinum, wird von H. Semler (W. Zucker. 1895, 673) auch für Mitteleuropa empfohlen. Wird der Baum nicht vor seinem 20. Jahr angezapft und finden die Anzapfungen mit richtiger Beschränkung und nachträglicher Verstopfung der Zapflöcher statt, dann beeinträchtigt die jährliche Safternte die Entwickelung des Baumes nicht, noch kürzt sie sein Leben ab, welches sich auf 200 Jahre erstrecken kann. Die Güte des Holzes leidet wenig Noth, eigentlich nur in Bezug auf Stärke, denn die Zapflöcher verheilen in zwei Jahren und lassen nur eine Narbe zurück. Den zum Einkochen des Saftes nöthigen Brennstoff liefern die todten Aeste, der Abfall der Holzfällerei und sonstiges anderweitig unverwerthbares Holz des

Waldes. Schliesslich verursacht der Ahorn keine Culturkosten wie das Zuckerrohr und die Zuckerrübe, somit ist die Zuckerernte nahezu als reiner Nebengewinn der Cultur eines werthvollen Waldbaumes zu betrachten. Zu berücksichtigen ist, dass ein kräftiger Baum im Durchschnitt jährlich etwa 1 k Zucker, unter besonders günstigen Umständen 3 k liefert. Etwa 50 bis 75 cm über dem Boden werden mit einem Bohrer von 1,5 cm Durchmesser die Zapflöcher gebohrt. Die Erfahrung hat gelehrt, dass es, sehr starke Bäume ausgenommen, keinen Vortheil bietet, einen Baum an mehr wie einer Stelle anzubohren, denn das Ernteresultat wird durch die Vermehrung der Zapflöcher nicht erhöht, wohl aber werden dem Baume unnöthige Wunden beigebracht, was ihm nur nachtheilig sein kann. Dem Zapfloch gibt man eine aufwärts gerichtete schwache Schräge, damit der Saft leicht abfliessen kann, bohrt es nicht tiefer wie 2,5 cm in den Splint und niemals an der Stelle eines alten Zapfloches. In das Zapfloch wird eine genau passende Zinnröhre gesteckt, von etwa 20 cm Länge, mit einem metallenen Haken, an welchen der kleine Zinneimer gehängt wird, der den Saft aufnimmt. Derselbe ist mit einem Zinndeckel versehen, welcher Unreinlichkeiten, Schnee, Regen und Sonnenschein abhalten soll. Zuweilen werden noch die früher üblichen Holzröhren gebraucht. Der Saft soll mindestens zweimal täglich in verschliessbaren Gefässen gesammelt und die Vorrichtung durch Aufstellung der erforderlichen Pfannen getroffen werden, um ihn unverweilt eindampfen zu können.

Zur Inversion von Saccharose und Raffinose empfiehlt E. Besemfelder (D. R. P. Nr. 83 026) sauer reagirende Salze der Sesquioxyde. Die Anwendung insbesondere von Thonerdeverbindungen, sei es in Form von Thonerdesulfat als Inversionsmittel, sei es in Form von Erdalkalialuminat als Fällungsmittel, bietet den Vortheil, dass das ausfallende Thonerdehydrat zugleich auch klärend und stark entfärbend auf die Lösung einwirkt. Nach den Erfahrungen des Erfinders scheint das sich ausscheidende, also gewissermaassen im Entstehungszustande einwirkende Thonerdehydrat besonders kräftig niederschlagend auf die Metallsesquioxyde zu wirken. So wird aus nicht zu stark invertirten Zuckerlösungen z. B. das Eisen, das sich sonst aus Zuckerlösungen nur sehr schwer entfernen lässt, bis auf eine geringe Menge abgeschieden. Wegen des Einflusses des Thonerdehydrates ist es am vortheilhaftesten, das Verfahren so auszuführen, dass man mit Thonerdesulfat invertirt und mit Erdalkalialuminat ausfällt, indem so eine grössere Menge Thonerdehydrat zur Wirkung kommt. — Bei Ausführung mittels Aluminiumsulfat und Baryum- oder Strontiumaluminat werden Lösungen von Saccharose u. s. w. von 70° Brix je nach ihrer Reinheit mit einem kleineren oder grösseren Procentsatz (0,5 bis 3 und mehr Procent) an Thonerdesulfat versetzt und bei 85° bis zur gewünschten Höhe invertirt. Bei einer Zuckerlösung von einem Quotienten von 98 bis 99 wird mit 1,5 Proc. Thonerdesulfat in etwa 3 Stunden vollständige Inversion erreicht. Nach Beendigung der Inversion wird eine möglichst starke Lösung von Baryum- oder Strontiumaluminat bis zur Neutralisation zugegeben, unter Ein-

wirkung eines schwachen Kohlensäurestromes die Temperatur rasch auf 100° gesteigert, filtrirt und im Vacuum bei guter Luftleere bis zur gewünschten Concentration eingedickt. Die Einwirkung des Aluminates geht nach folgender Gleichung vor sich:

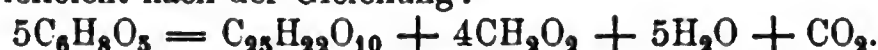


$$2Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O + 3Ba_2Al_2O_5 + 5H_2O$$
$$= 6BaSO_4 + 10Al(OH)_3 + 8H_2O.$$

Aus dem in der Filtrirvorrichtung zurückgehaltenen Niederschlag kann nach Zerstörung der niedergerissenen Verunreinigungen und Farbstoffe durch Glühen die Thonerde und das Aluminat in bekannter Weise regenerirt werden.

Die Verbindungen der Zucker mit den Alkoholen und Ketonen untersuchte E. Fischer (Ber. deutsch. 1895, 1145).

Lävulose und ihre Huminstoffe untersuchten B. Rayman und O. Sulc (Z. Böhmen 19, 765). Lävuloselösungen auf 100 bis 120° erhitzt ergaben Ausscheidungen von Huminstoffen, die Lösung enthielt Furfurol und Ameisensäure, ferner Pyrolävulinsäure, $C_6H_8O_5$. Es ist anzunehmen, dass die Huminsubstanzen aus der Pyrolävulinsäure entstehen, vielleicht nach der Gleichung:



$$5C_6H_8O_5 = C_{25}H_{22}O_{10} + 4CH_2O_2 + 5H_2O + CO_2.$$

In der That wurde bei allen Destillationen eine fortwährende Bildung von Ameisensäure beobachtet (nebst ein wenig CO_2), welche aus dem Destillationskolben nicht auszutreiben war, und in demselben Maasse, in welchem die Ameisensäure entwich, trübte sich die anfangs klare Flüssigkeit durch Abscheidung von flockigen Huminsubstanzen. Wäre die Zersetzung der Pyrolävulinsäure von Abscheidung entsprechender Mengen von Ameisensäure begleitet, so könnte man die Zersetzung der Lävulose einfach durch die Acidität der Lösungen ausdrücken.

Nitrobenzhydrazidglucose untersuchte A. Herzfeld (Z. Zucker. 1895, 115), — H. Wolff (das. S. 116) das Dextrosebenzhydrazid.

Rohrzuckerstatistik (vgl. J. 1895, 872).

Schätzung der Colonialzuckerernten nach Willett & Gray, Newyork (in Tons).

	1895/96	1894/95
Amerika		
Verein. Staaten, einschl. 20000 t Rübenzucker	290000	337000
Canada (Rübenzucker)	500	300
Spanisch Westindien		
Cuba	300000	1040000
Porto Rico	55000	52500
Britisch Westindien		
Trinidad	50000	50000
Barbados	57000	32000
Jamaica	30000	30000
Antigua und St. Kitts	25000	20000
	807500	1561800

	1895/96	1894/95
Uebertrag	807 500	1 561 800
Französisch Westindien		
Martinique	30 000	29 000
Guadeloupe	45 000	43 000
Dänisch Westindien		
St. Croix	8 000	7 000
Haiti und San Domingo	38 000	38 000
Kleinere Antillen (oben nicht angeführte)	8 000	8 000
Mexico	2 000	2 000
Centralamerika		
San Salvador	500	500
Nicaragua	500	500
Britisch Honduras (Belize)	200	200
Südamerika		
Britisch Guiana (Demerara)	105 000	100 000
Holländisch Guiana (Surinam)	6 000	6 000
Französisch Guiana	—	—
Venezuela	—	—
Peru	68 000	68 000
Argentinische Republik	103 000	79 000
Brasilien	225 000	275 000
	1 446 700	2 218 000
Asien		
Britisch Indien (Export)	50 000	50 000
Siam	7 000	7 000
Java	525 000	486 051
Japan Verbrauch (meistens importirt)	—	—
Philippinen	230 000	200 000
Cochinchina	30 000	30 000
	842 000	773 151
Australien und Polynesien		
Queensland	100 000	100 000
Neusüdwales	35 000	35 000
Hawaii	180 000	150 000
Fidschiinseln	10 000	10 000
	325 000	295 000
Afrika		
Egypten	97 000	85 000
Mauritius und andere britische Besitzungen	115 000	115 000
Réunion und andere französische Besitzungen	37 000	37 000
	249 000	237 000
Europa		
Spanien	20 000	20 000
Schätzung der Gesammtproduction	2 882 700	3 543 151

Gährung und Hefe.

Sortiren und Reinigen von Hefe. Nach M. Stenglein (D. R. P. Nr. 80 795) wird die zu sortirende Hefe in Form eines dicken Breies in ein hohes cylindrisches Gefäss, welches bis zur einer gewissen

Höhe mit Wasser gefüllt ist, etwas unter der Wasseroberfläche mittels eines in das Gefäss eingesetzten Siebes über einem Vertheilungsteller eingeführt. Beim Herabfallen durch die hohe, ruhende Flüssigkeitsschicht trennen sich die Hefenzellen ihrer specifischen Schwere nach, so dass sich die gut entwickelten, schweren Zellen zuerst absetzen und aus dem unteren Theil entfernt werden können, während die leichteren Hefenzellen länger in der Flüssigkeitssäule schweben und sich langsamer ablagern.

Vorrichtung zur Reinigung von Hefe von R. Brede (D. R. P. Nr. 80286). — Presshefeformmaschine von Weiner & Söhne (D. R. P. Nr. 78514) ist mit Zuführungsschnecke versehen.

Ascusbildung bei einer Hefe bespricht H. Schiönning (C. r. Carlsberg 4, 30; Z. Spirit. 1895, 363).

Ursprung der Weinhefen. Die auf den Trauben auftretenden Dematium-, bezw. Chalara-artigen Schimmelpilze entwickeln nach A. Jörgensen (Z. Bakter. 1895) durch eine Reihe von allmählichen Uebergangsformen zuletzt Vegetationen, welche bisher unter dem Namen Saccharomyces ellipsoïdeus, der eigentlichen Weinhefe, beschrieben wurden. Weder durch Culturen auf Weinbeeren noch an den Stielen, noch auf zahlreichen künstlichen Substraten war es bisher möglich, eine Entwickelung dieser echten Weinhefezellen zu Mycelbildungen der ursprünglichen Dematium-ähnlichen Formen wahrzunehmen. Dagegen geben die Mycelglieder und die Torula-ähnlichen Zellen sowohl auf Weinbeeren als im Most und auf Gelatinen stets neue Schimmelvegetationen. Es muss also vorläufig angenommen werden, dass das echte Weinhefe-Saccharomycesstadium sich in einem abgeschlossenen Kreislauf für sich bewegt; der Pilz ist in ein neues biologisches Stadium, nämlich als typisch alkoholbildender Saccharomycespilz, eingetreten und dieses findet gleichzeitig darin seinen morphologischen Ausdruck, dass er unter allen bisher bekannten Umständen das an diese neue Function geknüpfte Aussehen bewahrt.

Morphologie der deutschen Saccharomyces ellipsoïdeus-Rassen. Nach R. Aderhold (Landw. Jahrb. 1894) machen in Trubs den grössten Procentsatz runde oder elliptische Hefezellen aus; nebenher kommen S. apiculatus-Zellen und endlich wurstförmig oder kahmartig gestreckte Formen vor. Auffallend ist das fast vollständige Fehlen von S. Pastorianusarten, während in den französischen und italienischen Trubs, sowie in Trubs aus der Krim dieselben häufig angetroffen werden. In Bordeaux-Weinen waren runde und gestreckte Zellen fast in gleicher Menge vorhanden. Auch durch ihren Reichthum an Bakterien stechen die südländischen Trubs sehr von unseren deutschen ab. Es gab hier Trubs, in denen 60 bis 70 Proc. aller Organismen Bakterien waren, ohne dass der Wein als krank angesprochen werden konnte. In deutschen Weinen waren zumeist weniger als 5 Proc. Bakterien vorhanden. Die Hefe eines Rothweines unterscheidet sich von der der Weissweine in manchen Fällen gar nicht, in anderen dagegen ist

der Durchschnitt der hefeartigen Zellen kleiner als der von Weissweinen derselben Gegend. — Ausser den Essigsäurebakterien waren 2 Diplokokken die beständigen Begleiter der Hefe. Diplokokkus I, der kleinere von beiden, ist auch der weiter verbreitete und wahrscheinlich wichtigste. Er war in einem fadenziehenden Wein in solcher Masse vorhanden, dass man ihn unbedenklich als Urheber der Krankheit ansprechen konnte, obwohl es nicht gelungen ist, mit seiner Hilfe einen gesunden Wein schleimig zu machen. Beide Kokken treten auf faulender Hefe sehr häufig auf und scheinen bei der Zerstörung der Zellwände von Belang zu sein, da sie oft den Zellwänden in Gruppen aufsitzen. — Aderhold beobachtete diese Organismen auch im Schleimfluss dreier Rebstöcke. Unter den stäbchenförmigen Bakterien vermochte er im Ganzen 5 Arten zu unterscheiden, von denen 3 der Gruppe des B. aceti angehören mochten. In Rothweinen war ein in langen Ketten mit scharfen Knickungen auftretender Organismus häufig, der wahrscheinlich das Bitterwerden des Weines verursachen kann. Auf Gelatine konnte er nicht isolirt werden. Botrytis-Sporen, solche von Penicillium und Gemmen von Dematium pullulans waren die hauptsächlichsten Vertreter der Schimmelpilzvegetation in den Trubs. — Die reinen Hefen erwiesen sich sämmtlich als dem S. ellipsoïdeus-Typus (Rees) zugehörig. Alle waren typisch untergährig. Aderhold hat 30 solcher Reinculturen studirt. Die Hefen erhielten die Bezeichnung ihrer Herkunft, wobei die demselben Rohtrub entstammenden als I, II u. s. w. getrennt wurden. Ausser dem allgemeinen Gährungsbilde und den physiologischen Eigenschaften, der Grösse und Gestalt der Zelle wurden die Haut- und Sporenbildung, sowie das Wachsthum in Riesencolonien studirt. — Entwickelungsgang einer frisch angesetzten Gährung. 1. Stadium. Die eingetragenen Hefezellen wachsen und vermehren sich; ihr Inhalt ist dabei homogen, klar und durchsichtig und von 1 bis 3 Vacuolen durchsetzt. Die Gährung ist kaum merklich. Sprossende Hefe. — 2. Stadium. Die Gährung hebt an und fällt; die Sprossung hört allmählich in Folge der Einwirkung der Kohlensäure auf. Der Inhalt der Zellen ist homogen, klar und durchsichtig, anfangs noch vacuolig. Gährende Hefe. — 3. Stadium. Die Gährung ist beendet, die Hefe setzt sich ab und geht in den Ruhestand über. Der Inhalt wird körnig. Ruhende Hefe. — 4. Stadium. Bei ruhigem Stehen findet noch eine Sprossung an den oberflächlich schwimmenden Zellen statt, die zum Theil untersinken, zum Theil Kahmhäute oder Hefenringe an der Gefässwandung bilden. Der Zellinhalt ist zum Theil wie der sprossender, zum Theil wie der ruhender Zellen. Kahmformen. — 5. Stadium. In den Zellen der Kahmhäute treten Sporen auf. Sporenbildende Hefe. — In der ruhenden Hefe findet man verschiedene Zellformen neben einander vor; am besten lassen sich die kräftig sprossenden Hefen vor Beginn der Hauptgährung bezüglich der Zellform charakterisiren. Bei der grösseren Zahl der Hefen überwogen runde und breit-elliptische oder breit-ovale Zellen. Nur die Hefen „Würzburger Stein“ und „Hattenheimer Steinberg“ zeigten vorherrschend länger ovale Formen. Auffällig

ist das ausnahmslose Fehlen gestreckter und wurstförmiger Glieder, die selbst in alten Bodensätzen fehlen. Hiernach scheinen die deutschen Weinhefen sich von den französischen, in denen länglich-ovale oder wurstförmige Zellen vorherrschen, im Allgemeinen zu unterscheiden.

Morphologie der Hefe. L. Eisenschitz (Inauguraldiss. Bern 1895) findet, dass die Hefezellen keine Kerne im gewöhnlichen Sinne des Wortes enthalten, dass sie aber aus Nucleïn bestehende Körnchen einschliessen, die namentlich durch Lebendfärbung mit Benzopurpurin gut sichtbar gemacht werden konnten. (Vgl. Centr. Bakt. 1895, 674.)

Hefe Logos aus der Brauerei von Logos & Cp. in Rio de Janeiro zeigt nach van Laer und Denamur (Mon. sc. 1895, 499) den höchsten Endvergährungsgrad. Die Hefen, deren Endvergährungsgrad zwischen dem der Hefen Saaz und Frohberg, Frohberg und Logos (namentlich der Hefen Burton und Frohberg-Burton) liegt, bilden die Typen Saaz, Frohberg und Frohberg-Logos. Die Gesetze der Nachgährung, die für die Typen Saaz, Frohberg und Burton gelten, behalten auch ihre Giltigkeit, wenn die Hefe Logos ein Bestandtheil eines Hefensystems ist. Der durch Hefe Logos unvergährbare Antheil einer gekochten Würze ist für die Hefen Logos, Frohberg und Saaz unvergährbar. Dieser Antheil ist zu einem gewissen Theil vergährbar, wenn neben einer Hefe von irgend einem der bekannten Typen Diastase vorhanden ist. Bei der Analyse der Brauereiwürzen mittels Hefen wird man den von der Hefe Logos vergohrenen Extractantheil als bestimmten Bestandtheil zu betrachten haben.

Saccharomyces Marxianus, S. apiculatus und S. anomalus wurden von A. Klöcker (Medd. Carlsberg 4, 20) untersucht. (Vgl. Z. Brauw. 1895, 336.)

Alextrin vergährende Hefe. Schizosaccharomyces Pombe untersuchte Rothenbach (Z. Spirit. 1895, Ergänzh. 26). Es wurde die Pombehefe mit der Rasse II, einer äusserst kräftig vergährenden Hefe vom Typus Frohberg, verglichen, welche als Reinzuchthefe in zahlreichen deutschen Brennereien durch Delbrück eingeführt worden ist. In diastasefreien 14proc. Malzwürzen gab Rasse II eine Endvergährung von 4° am Saccharometer, die Hefe Pombe ging bis auf 2°. Da Rasse II sämmtlichen Zucker vergährt, konnte die Weitergährung um 2 Proc. nur auf Vergährung von Dextrin zurückgeführt werden. Eine diastasefreie concentrirte Würze von 24 Proc. am Saccharometer wurde von Rasse II bis auf 3,5 Proc. von Hefe Pombe bis auf 2,2 vergohren. Auch hochprocentige Maischen erlagen ihrer Wirkung; eine 28,6proc. diastasehaltige Maische wird bis auf 3,8 gebracht. Bei Verarbeitung einer 33,6proc. Maische vergohr

Rasse II auf	12,2°	Saccharometer
Pompe auf	10,7°	"
Eine Mischung beider auf	7,3°	"

Pombehefe. Nach Windisch (W. Brauer. 1895, 656) besitzt die Pombehefe einen bedeutend höheren Endvergährungsgrad, als die Hefe Frohberg und auch als die Hefe Logos. Die Hefe Pombe ist berufen, bei der physiologischen Prüfung der Würze auf ihre Stärkeumwandlungsproducte neben den Hefen Saaz und Frohberg, vielleicht auch Logos, eine Rolle zu spielen und diese Methode immer mehr zu vervollkommnen.

Vergleichende Untersuchungen an vier untergährigen Arten von Bierhefe von H. Will (Z. Brauw. 1895, *51) führten zu folgenden Schlüssen: 1. Zwei der untersuchten untergährigen Bierhefen (Stamm 7 und 6) lassen sich in Reinculturen nach charakteristischen Zellformen schon durch das mikroskopische Bild der Bodensatzhefe unterscheiden. — 2. Ebenso geben bei Stamm 7 die Wachsthumserscheinungen der Bodensatzhefe, der reinen Alkoholgährungsform, auf festem Nährboden (10proc. Würzegelatine) schon in den ersten Entwickelungsstadien der Colonien ein diagnostisches Merkmal. — 3. Wie bei den übrigen bis jetzt in dieser Richtung untersuchten Hefenarten geben die drei Cardinalpunkte der Temperatur, insbesondere das Maximum und Minimum, für die Sporenbildung ein sehr gutes Unterscheidungsmerkmal für die untersuchten untergährigen Bierhefen ab. — 4. Den Beginn der Kahmhautbildung bezeichnet das Auftreten kleiner ovaler Zellen von 6 bis 7 μ Durchmesser (erste Generation der echten Hautzellen). Dieselben sprossen aus den von den Kräusenausscheidungen zurückgehaltenen oder längs des Flüssigkeitsrandes abgesetzten grösseren Zellen und deren Tochtergenerationen hervor, welche noch der Bodensatzhefe gleichen. Sie entstehen gleichzeitig in grösserer Anzahl an den bezeichneten Zellen. — 5. Die Neigung der vier Hefenarten zur Kahmhautbildung ist eine verschiedene. Am geringsten ist dieselbe bei Stamm 93; Stamm 7 dagegen geht leicht und sehr rasch in die Kahmhautgeneration über. Möglicherweise besteht ein gewisser Zusammenhang zwischen dieser Eigenschaft und dem „Vergährungsgrad" dieser Hefen. — 6. Die von den Kräusenausscheidungen zurückgehaltenen sowie am Rand der Nährflüssigkeit abgesetzten Zellen und deren Tochtergenerationen gehen früher oder später unter starker Verdickung der Membran sowie Aufspeicherung von Reservestoffen in eine Dauerform über. — 7. Diese Dauerform entsteht in sehr ausgedehntem Maasse bei Stamm 93, in geringer Zahl bei Stamm 7. — 8. Früher oder später entwickeln sich bei den untersuchten Bierhefen aus den Dauerzellen typische gegliederte Mycelien (zweite Generation der Kahmhautzellen), wobei einzelne Zellen eine sehr starke Streckung (bis 150 μ) aufweisen. In den Zellen findet nicht selten nachträglich die Bildung von breiten Querwänden statt. Bei Stamm 7 ist diese zweite Generation der Kahmhautzellen im Hefering von Würzeculturen nur in geringem Umfang entwickelt, zuweilen fehlt sie fast vollständig. Es ist hierdurch ein sehr charakteristischer Unterschied gegenüber gleichalterigen und unter denselben Bedingungen gehaltenen Culturen von Stamm 93, 2 und 6 gegeben. — 9. Eine Unterscheidung

der untersuchten untergährigen Bierhefen nach der Form der Kahmhautzellen ist unmöglich, nachdem ähnliche Zellformen sich bei den vier Arten wiederholen und für die einzelnen Arten charakteristische Zellformen fehlen.

Sakehefe bewirkt bei der Sakeherstellung nach J. Kosai und K. Yabe (Centr. Bakt. 1895, 619) neben Aspergillus Oryzae die Gährung.

Umwandlung von Aspergillus Oryzae in einen Hefenpilz untersuchte J. Juhler (Centr. Bakt. 1895, 326).

Hefeglycase untersuchten C. J. Lintner und E. Kröber (Ber. deutsch. 1895, 1050).

Enzyme von Schizo-Saccharomyces octosporus und Saccharomyces Marxianus untersuchten E. Fischer und P. Lindner (Ber. deutsch. 1895, 984). Sie zeigen, dass Schizo-Saccharomyces octosporus, welcher nach Beyerinck zwar die Maltose, aber nicht den Rohrzucker vergährt, kein Invertin, wohl aber eine Glucase bereitet. Saccharomyces Marxianus verhält sich umgekehrt wie S. octosporus, denn er vergährt nach der Beobachtung von E. Ch. Hansen den Rohrzucker, aber nicht die Maltose.

Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme untersuchte E. Fischer (Ber. deutsch. 1895, 1429). Aus den Versuchen geht hervor, dass das Enzym, welches die Maltose bez. das α-Methylglucosid zerlegt, nicht erst beim Trocknen der Hefe gebildet wird, und da dasselbe auch kaum durch die Wirkung des Thymols, Toluols oder Aethers erzeugt werden kann, so muss man annehmen, dass es bereits in der normalen Hefe enthalten ist. Das Trocknen der letzteren würde also nur zur Folge haben, dass das Enzym mit Wasser ausgelaugt werden kann. So lange die Hefe ganz frisch und feucht ist, findet die Hydrolyse nur innerhalb der Zellen statt, da die Maltose auch bei Anwesenheit obiger Betäubungsmittel nicht in die Lösung übergeht.

Enzyme einiger Hefen untersuchten E. Fischer und P. Lindner (Ber. deutsch. 1895, 3034).

Hydrolyse der Maltose durch Hefe untersuchte H. Morris (Brew. Trade Rev. 1895, 91); darnach kann auch trockene Hefe aus Stärkekleister Dextrose bilden.

Maltose und die alkoholische Gährung der Maltose. E. M. Bourquelot (J. pharm. 1895, 97) meint, dass die Hefe, sobald sie in einer Lösung Maltose vorfindet, ein Enzym abscheidet, welches die Maltose hydrolysirt; sie bewirkt die alkoholische Gährung des Spaltungsproductes (Glucose) je nach ihrer Production, und daher kommt es, dass man die Gegenwart der Glucose in den gährenden Flüssigkeiten mitunter nicht entdecken kann.

Hefen Saaz und Frohberg. A. Wunsche (W. Brauer. 1895, 46) gibt u. a. folgende Zusammenstellung der bei Bieren verschiedenen Ursprungs mittels Hefe Frohberg erzielten Endvergährungen:

Herkunft des Bieres	Stamm-Würze Proc. B.	scheinb. Extract Proc. B.	scheinb. Vergährung Proc. B.	mit Hefe Frohberg vergohren bis auf Proc. B.	End-vergährung Proc. B.
Berliner Bier, hell . .	13,5	4,5	66,6	3,55	73,7
Berliner Versandtbier .	12,9	4,2	67,4	3,7	71,3
Berliner Bier, dunkel .	14,0	4,4	68,6	4,3	69,3
Berliner Weissbier . .	10,4	1,8	82,7	1,8	82,7
Lichtenhainer . . .	10,4	2,1	80,0	2,1	80,0
Culmbacher	17,7	5,75	67,5	5,5	68,9
Münchener	14,5	4,6	68,3	3,5	75,8
Münchener	15,1	5,9	60,9	4,0	73,5
Porter (Stout) . . .	22,1	4,0	81,9	4,0	81,9
Pilsener	12,6	3,35	73,4	3,2	74,6
Dortmunder	13,25	3,6	73,5	3,25	75,5

Obergährige Mischhefe. Nach H. v. Laer (Bull. Assoc. 1895, Nr. 5) besitzen die beiden Pastorianusarten denselben Vermehrungs-Coëfficienten wie Sacch. cerevisiae. Wenn man dem Vermehrungs-Coëfficienten keine grosse Bedeutung beilegen will, so ist das Verhältniss der Rassen in einem Betriebshefegemisch nicht nur abhängig von diesem Coëfficienten und der während der Gährung zersetzten Menge Zucker, sondern noch von anderen, viel schwerer zu fassenden Umständen, wie z. B. von der künstlichen Auswahl, die der Brauer unter den verschiedenen Rassen trifft, indem er gewisse Antheile verwirft und andere zur Weiterbenutzung im Betriebe hervorzieht. (Vgl. W. Brauer. 1895, 1179.)

Einfluss der Hauptgährungen auf die gebildete Hefe untersuchte H. Fischer (W. Brauer. 1895, 271). Bei warmer Gährung (9 bis 14°) hielt sich die Hefe viel reiner, als bei kalter Gährung (3,5 bis 7°).

Hefen Frohberg und Saaz der Berliner Versuchstation sind nach E. Prior (B. Brauer. 1895, 230, 326) keine Hefetypen, da sie beide die gleiche Vergährbarkeit liefern. Er findet ferner (das. S. 338): 1. Dass die vollständige Vergährung der Würzezucker, insbesondere der Würze-Isomaltose, sowohl mit Hefe Frohberg als auch Hefe Saaz zu erreichen ist, dass aber Hefe Frohberg den bislang als unvergährbare Isomaltose oder als β-Isomaltose Bau's bezeichneten Zucker rascher vergährt als Hefe Saaz. — 2. Der innerhalb der Versuchsfehler liegende, von beiden Hefen unvergohrene, als Rohmaltose bestimmte reducirende Würzeantheil von 0,287 bis 0,365 g in 1000 cc trifft in der Hauptsache auf Achroodextrin. — 3. Der nach Erreichung des Delbrück-Irmisch'schen Endvergährungsgrades mit den Hefen Frohberg und Saaz zurückgebliebene Rohmaltoserest trifft auf Achroodextrin und Isomaltose mit dem Unterschied, dass der unvergohrene Isomaltoseantheil bei Saaz grösser ist als bei Frohberg. — 4. Der wirkliche oder wahre Endvergährungsgrad, d. h.

die Vergährung der Würzezucker bis auf die Dextrine, kann mittels der Berliner Methode nicht erreicht werden, ist also bisher auch noch nicht erreicht worden. — Die vollständige Vergährung der Würzezucker mit Hefe Saaz ist nur dann möglich, wenn günstige Temperatur, Lüftung, Bewegung und Abfuhr der flüchtigen Gährungsproducte zusammenwirken.

Bau (W. Brauer. 1895, 549) wendet sich dagegen.

Isomaltose und Gährung. Brown und Morris (Transact. Chem. Soc. 1895, 709) gelangen zu folgenden Schlüssen: 1. Wenn die Diastase-Stärkeumwandlungsproducte auf irgend eine Weise in bestimmte Antheile zerlegt werden, so folgen sämmtliche Fractionen streng „dem Gesetz der bestimmten Relation" bezüglich Drehungs- und Reductionsvermögen. — 2. Die „Isomaltose" von C. J. Lintner ist keine chemische Einheit, sondern kann durch weitere sorgfältige fractionirte Fällung mit Alkohol, ebenso durch Gährung gespalten werden, so dass die Spaltungsproducte auf ein Gemenge von Maltose und dextrinartigen Substanzen aus der Maltodextrin- oder Amyloinklasse schliessen lassen. Wir dürfen daher in Zukunft den Ausdruck „Isomaltose" auf keines der diastatischen Verzuckerungsproducte anwenden. — 3. Das krystallisirbare Osazon, das Lintner als Isomaltosazon beschrieben hat und auf das er hauptsächlich die Existenz der „Isomaltose" gegründet hat, ist nichts anderes als Maltosazon, das in seiner Krystallform und seinem Schmelzpunkt durch die Gegenwart kleiner, aber wechselnder Mengen einer anderen Substanz beeinflusst wird. — 4. Die Substanz oder Substanzen, die in dieser Weise das Maltosazon beeinflussen können, sind Reactionsproducte zwischen Phenylhydrazin und dextrinartigen Körpern. — 5. Dies kann dargethan werden: 1. analytisch durch sorgfältige fractionirte Fällung der Stärkeumwandlungsproducte mit Alkohol, als auch durch Gährung, und 2. synthetisch durch Umkrystallisirung von Maltosazon in einer Osazonlösung eines Maltodextrins. — 6. Die einzige Substanz unter den Stärkeumwandlungsproducten, die ein krystallisirtes Osazon liefert, ist die Maltose. — 7. Die Ergebnisse der Untersuchung legen die Gefahr nahe, der man sich aussetzt, wenn man es unternimmt, Kohlenhydrate in Mischungen nur nach den Eigenschaften ihrer Osazone zu beurtheilen, da diese Eigenschaften durch andere Substanzen derselben Gruppe wesentlich beeinflusst werden, die an sich nicht krystallisirbar sind oder aus wässerigen Lösungen entfernt werden können. (Vgl. W. Brauer. 1895, 1235; B. Brauer. 1895, 555.)

Isomaltose. C. J. Lintner (Z. Brauw. 1895, 233 u. 340) hält dagegen seine früheren Angaben aufrecht. Die Amyloine von Brown und Morris sind theils Gemenge von Dextrinen und Isomaltose, theils sind sie mit diesen identisch.

Gährung und Isomaltose. A. Bau (W. Brauer. 1895, 431) wendet sich gegen die Angaben von Prior (B. Brauer. 1895, 97).

Gährungserscheinungen bespricht E. Prior (B. Brauer. 1895, 481). Bestimmt man die Gährungsenergie verschiedener Zuckerarten, so ergibt sich, dass am meisten Rohrzucker, weniger Dextrose,

noch weniger Lävulose und am wenigsten Maltose vergohren wird. Hieraus folgt, wenn man die enzymatische Wirkung unberücksichtigt lässt, dass das Diffusionsvermögen des Rohrzuckers am grössten, dasjenige der Maltose am kleinsten ist. Voraussichtlich und nach ihrem Verhalten in Mischungen besitzt die Isomaltose noch ein geringeres Diffusionsvermögen als die Maltose. — Aus dem verschiedenen Diffusionsvermögen der Zucker ergibt sich ihr Verhalten bei der Gährung, wenn dieselben, wie dies in den Brauereiwürzen der Fall ist, in Mischung neben einander vorhanden sind. Zunächst wird der Rohrzucker, hierauf die Dextrose, Lävulose, Maltose und schliesslich die Isomaltose vergohren. — Man darf sich die Vergährung der Zucker aber nicht so vorstellen, als ob dieselben nach einander vergohren würden, sondern die Zucker vergähren neben einander in der Art, dass von den leichter diffundirbaren mehr, von den schwieriger diffundirbaren Zuckern gleichzeitig weniger vergohren wird. — Die Folge hiervon ist, dass Rohrzucker nach den ersten 3 Tagen der Hauptgährung schon vollständig verschwunden ist, während von den anderen Zuckern nur ein Theil vergohren war. Es findet im Verlaufe der Gährung bei Abnahme des Gesammtzuckergehaltes also eine Anreicherung des Zuckerrestes der gährenden Flüssigkeit mit schwerer diffundirbaren Zuckern und somit auch eine Verlangsamung der Gährung statt. Die enzymatische Wirkung der Hefe während der Gährung scheint auf die leichtere und schwierigere Vergährbarkeit keinen Einfluss auszuüben und ist keinenfalls der allein maassgebende Factor, denn sonst könnte Rohrzucker, welcher zuvor durch das Hefeinvertin gespalten werden muss, nicht rascher vergähren, als Dextrose für sich und Maltose nicht rascher als die nach Lintner leichter hydrolysirbare Isomaltose. Es ist lediglich das höhere Diffusionsvermögen des Rohrzuckers, welches dessen schnellere Vergährung bewirkt, ebenso wie es dem grösseren Diffusionsvermögen der Maltose gegenüber demjenigen der Isomaltose zugeschrieben werden muss, dass erstere in grösserer Menge vergährt. Der Unterschied zwischen den rasch vergährenden und träge vergährenden Hefen liegt in dem verschiedenen Durchlässigkeitsvermögen ihrer Zellmembrane.

Die bei Vergährung von Bierwürzen mit verschiedenen Heferassen gebildeten Säuren bestimmte E. Prior (B. Brauer. 1895, 49.) Darnach werden bei der Vergährung von reinen gehopften und gelüfteten Malzwürzen mit den 17 untersuchten Heferassen erhebliche Mengen flüchtiger und fixer organischer Säuren gebildet. Die Mengen der gebildeten Säuren sind bei verschiedenen Hefen verschieden und schwanken von 4,7 bis 10 cc $^1/_{10}$ verbrauchte Normallauge auf 100 cc vergohrene Würze. Die Mengen der gebildeten fixen organischen Säuren (Bernsteinsäure?) liegen zwischen 2,1 und 5,4 cc, diejenigen der flüchtigen organischen Säuren zwischen 2,1 und 5,8 cc $^1/_{10}$-Normallauge für 100 cc Bier. Der Gehalt an Kaliumphosphat nimmt etwas, jedoch nur sehr wenig, ab, entsprechend 0,012 bis 0,005 g Phosphorsäure auf 100 cc Würze. Auf 100 cc $^1/_{10}$-Normallauge zur Neutralisation der

fixen organischen Säuren treffen zur Neutralisation der flüchtigen Säuren bei

Nürnberger Hefe Rα	. . .	92,3 cc
„ „ Lα	. . .	88,0
Sacchar. ellipsoïdeus I	. .	105,9
„ „ II	. .	131,0
„ pastorianus I	. .	180,9
„ „ II	. .	107,2
„ „ III	. .	126,0
Carlsberger Hefe I	. . .	83,3
„ „ II	. . .	63,6
Berliner Hefe Saaz	. . . .	52,4
„ „ Frohberg	. .	80,0
Nürnberger Hefe A	. . .	58,3
„ „ Vacuol.	.	84,8
„ „ Cα	. . .	73,0
„ „ Dα	. . .	113,3
„ „ K	. . .	72,2
„ „ Z	. . . .	85,2

Während also, ausgenommen bei der Culturhefe Dα, die Mengen der fixen organischen Säuren diejenigen der flüchtigen Säuren überwiegen, zeigen die wilden Hefen (Saccharom. pastorianus I, II und III und Saccharomyces ellipsoïd. I und II) ein umgekehrtes Verhalten, indem bei diesen die flüchtigen Säuren die fixen Säuren und zwar bei Pastorianus I um ein Beträchtliches übertreffen. — Derselbe (das. S. 290) bespricht die entsprechenden Versuche von Ph. Biourge (La Cellule 11).

Einfluss des Sauerstoffes auf die Gährung. D. Iwanowsky (Bot. Centr. 58, 344) findet, dass die Hefezellen vollkommen daran angepasst sind, ihre Energie nicht durch Oxydation, sondern durch Spaltung des Zuckers zu gewinnen, so dass ihre Gährungsenergie durch Sauerstoff gar nicht beeinträchtigt wird, und dass sie durch keinen noch so reichlichen Luftzutritt dazu gebracht werden können, so wie aërobe Organismen zu athmen. Hierin ist ein wesentlicher Unterschied zwischen der alkoholischen Gährung der Hefe und der intramolecularen Athmung der höheren Pflanzen gegeben. Durch andauernden völligen Sauerstoffmangel wird freilich die Lebensthätigkeit der Hefezellen herabgedrückt; insbesondere geht der begünstigende Einfluss des Sauerstoffzutritts auf die Vermehrung derselben aus den Versuchen sehr deutlich hervor.

Hefe und Sauerstoff. Nach A. Brown (J. Soc. 1894, 911) beeinträchtigt die Beluftung nicht die Gährthätigkeit sich nicht vermehrender Hefezellen. (Vgl. auch W. Brauer. 1895, 134.)

Gährung und Sauerstoff. Nach E. Giltay und J. H. Aberson (Jahrb. wiss. Botanik 1894) wurde in den gelüfteten Gährlösungen Zucker oxydirt. Die Alkoholbildung wurde aber hierdurch durchaus nicht aufgehoben. Gewöhnliche Athmung konnte unter diesen Umständen die Gährung also durchaus nicht ersetzen. — Sie gaben dann folgende Definition verschiedener auf Gährung Bezug habender Begriffe: 1. Je nachdem eine Hefenzelle in einer gewissen Zeit im Ganzen mehr

Zucker verbraucht, könnte man sagen, dass ihr Zuckerzersetzungsvermögen grösser ist. 2. Die Spaltung von Zucker in Alkohol und Kohlensäure bildet die eigentliche Gährung in einer Hefencultur. Es ist zu vermeiden, diesen Ausdruck für andere, die Gährung begleitende Processe zu verwenden oder sogar als pars pro toto mit Gährung sämmtliche Hefenwirkungen anzudeuten. 3. Je nachdem eine Hefenzelle in einer gewissen Zeit mehr Zucker in Alkohol und Kohlensäure spaltet, könne man ihre absolute Gährthätigkeit grösser nennen. 4. Je nachdem bei Luftzutritt die Zuckermenge, welche eine Zelle in einer gewissen Zeit in Alkohol und Kohlensäure spaltet, grösser ist, verglichen mit dem oxydirten Zucker, wäre ihre relative Gährthätigkeit grösser. Es liegt Grund vor, diese beiden Zuckermengen zu vergleichen, weil ja die Gährung als theilweiser oder sogar ganzer Ersatz für normale Athmung betrachtet wurde. 5. Die Zuckermenge, welche durch jede der unter 1, 3 und 4 genannten Eigenschaften der einzelnen Zellen in einer gewissen Zeit in einer ganzen Cultur verbraucht ist, hängt nicht nur von dem erwähnten Vermögen der einzelnen Zellen in den verschiedenen Stadien ihrer Entwickelung, sondern auch von ihrer Vermehrungsstärke ab. 6. Je nachdem eine Zelle mit geringerem Aufwand von Zeit eine gewisse Vermehrung erreicht hat, könnte man sie kräftiger nennen. 7. Je nachdem eine Hefenzelle mit geringerem Aufwand an Materialien eine gewisse Vermehrung erreicht, könnte sie genügsamer heissen. 8. Je nachdem eine Cultur an dichter beisammen gelegenen Stadien untersucht wird, sind sämmtliche Zersetzungen, welche während der ganzen Periode stattfanden, mehr ausschliesslich die Folge der Thätigkeit der Hefe, welche schon bei Beginn der Periode vorhanden war und werden dieselben also weniger von der Vermehrung der Hefe beeinflusst. Die mittlere Thätigkeit der Zellen wird man also genauer ableiten können, je kürzer die Dauer der zu untersuchenden Culturen ist. 9. Jede der genannten Eigenschaften kann auf zweierlei Art vorkommen. Zwei Hefenpartien können nämlich erstens unter denselben Umständen in der zweiten Hinsicht sich verschieden verhalten; man könnte dann sagen, dass diese Eigenschaften inhärent verschieden wären; wenn jedoch von derselben Hefe einzelne Partien unter verschiedenen Umständen sich ungleich verhalten, dann könne in Bezug auf die betreffenden Eigenschaften gesagt werden, dass die Hefen circumstantiell verschieden sind.

Lebensdauer der Hefe. Nach E. Kayser (W. Brauer. 1895, 368) bleiben Hefezellen etwa 2 Jahre, die Sporen aber 5 Jahre lebensfähig.

Bildung höherer Alkohole durch Gährung untersuchten K. Kruis und B. Raymann (Z. Brauw. 1895, 190). Verwendet wurden drei Rassen von Brennereihefen. Bei zwei Versuchen mit S. cerevisiae L. kamen auf Grünmalzextractgelatine conservirte Culturen zur Verwendung. Bei den übrigen Versuchen fanden Kahmhautzellen einer Reincultur auf Bierwürze Verwendung. Ausserdem wurde auch eine Mycoderma-Art D in der gleichen Richtung untersucht. Die Cultur-

hefen, welche in der Brennerei angewendet werden, besitzen die Fähigkeit, für sich selbst unter gegebenen Bedingungen und ohne Mitwirkung von Bakterien Amylalkohol (höhere Alkohole) zu bilden. Sie erzeugen in gewissen Fällen eine mehr oder minder grosse Menge von Acetaldehyd und selbst Furfurol gehört zu den Producten ihrer Gährthätigkeit. Weder die höheren Alkohole noch der Acetaldehyd noch endlich das Furfurol sind unumgänglich nothwendige Producte der Gährung der Brennereihefen.

Natürliche Hefenreinzucht bespricht M. Delbrück[1]). Der sehr bemerkenswerthen Abhandlung seien folgende Mittheilungen entnommen:

Die Gesetze der natürlichen Hefenreinzucht.

1. Die „natürliche Reinzucht“ ist die Folge der sich durch die Rasseneigenschaften und die gesammten Culturverhältnisse ergebenden Sonderung der Mikroorganismen insbesondere der Hefenrassen von einander.

2. Der „natürlichen Reinzucht“ steht gegenüber die „künstliche“, das ist die durch mechanische Mittel bewirkte Absonderung einer einzelnen Zelle und Weiterentwickelung dieser unter mechanischem Ausschluss der Infection.

3. Nur die künstliche Reinzucht führt zur absoluten Reincultur; ihre Erkenntniss ist die Voraussetzung der Erkenntniss der Gesetze der natürlichen Reinzucht, denn nur die erstere gibt die Sicherheit der Rasseneinheit und die Möglichkeit der Identificirung.

4. Die „natürliche“ Reinzucht kann die absolute Rassenreinheit ergeben, meistentheils werden aber nur Gruppen von Heferassen mit gleichartigen Eigenschaften ausgesondert.

5. Die Gesetze der natürlichen Reinzucht sind abzuleiten aus dem Hefezuchtverfahren der verschiedenen Zweige der bestehenden Gährungsgewerbe, bei welchen sich im Laufe der Zeiten die Sonderung der Rassen ohne Mitwirkung der künstlichen Reinzucht mehr oder weniger vollkommen vollzogen hat.

6. Die Sonderung der Rassen erfolgt bei der natürlichen Reinzucht:
- a) durch Unterdrückung der unter bestimmten Culturverhältnissen schwächeren Rasse vermöge schnellerer Entwickelung der stärkeren;
- b) durch als Folge der Culturverhältnisse und der Rasseneigenthümlichkeiten sich ergebende, auch durch den Zeitverlauf bedingte räumliche Sonderung; diese tritt auf als
  - α) Localisirung (Athmungsfiguren, Beijerinck's Niveaubildungen),
  - β) Schichtenbildung nach oben (Ausstoss aus der Nährflüssigkeit),
  - γ) Schichtenbildung nach unten (Absitzen aus der Nährflüssigkeit),
- c) Absiebung (Einsetzen einer porösen Scheidewand in sterile Flüssigkeit; aus dem auf der einen Seite der Wand befindlichen Saatgemisch durchdringen bestimmte Rassen (die kleineren Zellen?) die Trennungswand).

7. Die in Betracht kommenden Culturverhältnisse sind folgende:
- a) Art, Concentration und gegenseitiges Mengenverhältniss der Nährstoffe;
- b) Grad der Lüftung;
- c) Anhäufung von Umsatzstoffen:
  - α) aus Kohlenhydraten gebildet,
  - β) aus Eiweissstoffen gebildet;
- d) Temperatur (Vegetationstemperatur, Tödtungstemperatur);
- e) Belichtung;
- f) Elektrische Verhältnisse;
- g) Hydraulischer Druck;

1) W. Brauer. 1895, 121, 593 u. 732; Z. Spirit. 1895, 117.

h) Gasdruck;
i) Mechanischer Druck oder Stoss;
k) Anwesenheit von Reizstoffen oder Giften (Säuren, Basen, Specifica);
l) Gegenwart oder Abwesenheit von indifferenten Stoffen (treberhaltige, trubhaltige, klare Flüssigkeiten);
m) Leben auf festen Nährböden (Fesselung);
n) Hemmung oder Förderung der Bewegung in Flüssigkeiten (mechanische Rührwerke in den Gährflüssigkeiten);
o) Gleichzeitige Entwickelung von zwei oder mehreren sich gegenseitig unterstützenden Heferassen, oder auch mit Spaltpilzen gemischten Heferassen (Symbiose).

8. Die in Betracht kommenden Rasseneigenschaften sind folgende:
a) Specifische Lebensenergie sich zeigend als:
   α) Wachsthumskraft,
   β) Gährkraft;
b) Neigung, Spielarten zu bilden (Kukla);
c) Fähigkeit, Dauerformen anzunehmen;
d) Fähigkeit, verschiedene physiologische Zustände anzunehmen;
e) Anpassungsfähigkeit (Effront);
f) Grösse und Form der Zellen;
g) Specifisches Gewicht der Zellen;
h) Neigung zur Conglomerirung, Zoogloeenbildung (Bruch);
i) Neigung zur Bildung grosser Sprossverbände;
k) Neigung, Bodensätze von bestimmter Beschaffenheit zu bilden;
l) Neigung zur Haut- und Deckenbildung (Auftrieb); Benetzbarkeit;
m) Fähigkeit, das Vegetationswasser festzuhalten;
n) Specifische Gährwirkung (Bildung bestimmter Umsatzstoffe aus den Nahrungsmitteln);
o) Bewegungsfähigkeit (bedingt durch Gasentwickelung und Gährungsenergie);
p) Fähigkeit, besondere Vertheidigungsgiftstoffe auszusondern;
q) Fähigkeit, an sich unverdauliche Nährstoffe durch Enzymwirkung verdaulich zu machen;
r) Empfindlichkeit bezüglich der (unter 7) angegebenen Culturverhältnisse und zwar
   α) in Bezug auf Auskeimung,
   β) in Bezug auf Wachsthum,
   γ) in Bezug auf Gährthätigkeit.

Bereitung der sog. Kunsthefe im Brennereigewerbe. In der Brennerei kommen nicht Würzen, sondern treberhaltige Maischen zur Gährung. Diese dienen auch zur Hefezüchtung. In der Brennerei sind zwei Gährräume vorhanden: der erste, die Hefenkammer, zur fortlaufenden Züchtung der Hefe, der zweite, Hauptgährraum, enthaltend die grossen zur Vergährung der Brennereimaische bestimmten Gährbottiche. Die Fortpflanzung der Hefe geschieht in folgender Weise: In den offenen hölzernen Hefengährgefässen, welche $^1/_{12}$ des Inhaltes der Hauptgährgefässe ausmachen, wird die Hefemaische bereitet. — Rohstoff: Malz (meist Grünmalz), Roggen- oder Maisschrot oder gedämpfte Kartoffelmasse. Abmaischtemperatur 64° (51° R.). Diese Hefenmaische bleibt 20 Stunden unter Selbstabkühlung bis auf 38° R. stehen. Hierbei entwickelt sich der Milchsäurepilz, die Hefenmaische wird sauer; sie heisst jetzt „saures Hefengut"; Säuregehalt = 2 bis 3 cc Normal-Natron auf 20 cc Maischfiltrat = 1,0 Proc. Milchsäure. Das saure Hefengut wird

auf 60° R. wieder angewärmt (der Milchsäurepilz wird auf diese Weise geschwächt) und später abgekühlt auf 15° R., sobald mit Hefe angestellt werden soll. Kühlzeit $^1/_2$ Stunde. Anstellhefe: aus Presshefefabriken bezogene Bäckerhefe, auf 100 *l* saures Hefengut 1 k gepresste Hefe. Gährzeit 20 Stunden, Vergährung von 25 Proc. Saccharometeranzeige auf 5 = 80 Proc. scheinbarer Vergährung; Erwärmung von 15° R. auf 25° R. Die Hefe heisst nunmehr reif; $^2/_3$ der noch gährenden Maische werden den zu gleicher Zeit fertig gewordenen, der Spiritusgewinnung dienenden grossen Maischen im Hauptgährraum zugesetzt, ein Drittel wird zurückgehalten, um inzwischen neu bereitetem, saurem Hefengute als Mutterhefe zugegeben zu werden. — Die als Anstellhefe benutzte Bäckerhefe ist ein Gemisch von Hefenrassen, hat auch wohl manchmal einen Zusatz von Bierhefe erhalten. Die aus ihr gewonnene „Kunsthefe" erreicht ihre volle Kraft durch Aussonderung dem Saatgut anhaftender schädlicher Spaltpilze und untüchtiger Hefenrassen, nachdem sie etwa sechsmal durchgegangen ist.

Folgende Gesetze der natürlichen Reinzucht stehen hier in Anwendung: 1. Es werden nicht Würzen, sondern treberhaltige Maischen verwendet; die Hefe wächst unter Anregung durch indifferente Stoffe, sie setzt sich nicht, sondern bleibt vertheilt, es ist eine gemässigte Bewegung vorhanden. — 2. Gelüftet wird nicht; der Sauerstoff, welcher der Hefe zu Gute kommt, beschränkt sich auf dasjenige Quantum, welches von dem gekühlten sauren Hefengut aus der Luft aufgenommen wird und beim Einrühren der Presshefe oder Mutterhefe zutritt. Die Entwickelung von Kahm- und Essigpilz ist hierdurch ausgeschlossen. — 3. Durch die Gegenwart der Milchsäure werden Brauereihefen und Fäulnisspilze zurückgehalten. — 4. Die Temperaturen sind hohe; die entsprechenden Hefenrassen werden gefördert. — 5. In der Mutterhefe ist durch die hohe Vergährung ein Alkoholgehalt von 11 Proc. erzeugt; da ein Drittel der Mutterhefenmaische zur Fortpflanzung mit zwei Drittel saurem Hefengut gemischt wird, so ist bei der Neuanstellung der Hefe ein Alkoholgehalt von 3,5 Vol.-Proc. vorhanden. Die Hefe wächst und gährt immer in Gegenwart grosser Mengen Alkohol, procentisch mit derjenigen beginnend, mit welcher im Brauereigewerbe die Gährung beendet wird. Alle Hefen, welche einen hohen Alkoholgehalt nicht ertragen können, ebenso eine grosse Zahl von Spaltpilzen werden ausgeschlossen. — Fraglich erscheint, ob die Anwendung von Maischen statt Würzen eine Bedeutung hat, ob die geringe Lüftung etwa auch bestimmte Hefenrassen ausschliesst. So ist es denn auch Munsche gelungen, aus einer Hefenmischung, welche aus der Brennerei-Hefenrasse II und einer Brauereibetriebshefenrasse Typus Frohberg der Versuchsbrauerei bestand, nach viermaliger Führung die Brauereihefe vollkommen zu beseitigen. Dabei waren die Versuchsbedingungen keineswegs so, dass die Brauereihefe zu Grunde gehen musste; als Reinzucht, unter gleichen Umständen angewendet, hat sie sich wohl als nicht leistungsfähig erwiesen und ist degenerirt, ist aber keineswegs abgestorben. —

In der Concurrenz beider Hefenrassen ist die eine vermöge der ihr angepassten Culturbedingungen vollständig als Siegerin hervorgegangen. Sie wird daneben auch wohl noch ein stärkeres Sprossvermögen besessen haben; es kann auch sein, dass sie Umsatzstoffe erzeugt, welche für die Brauereihefe specifisch giftig sind; der Hauptsache nach ist die Wirkung aber wohl dadurch erzielt worden, dass die Brauereihefe den hohen Säure- und Alkoholgehalt nicht ertragen kann. — Nun wird man fragen, ist die Reinhefe System Hansen im Brennereigewerbe nothwendig? Diese Frage ist ohne Weiteres zu bejahen, denn es hat eine umfangreiche statistische Aufnahme in den deutschen Brennereien ergeben, dass trotz dieser „natürlichen Reinzucht" in den Brennereien thatsächlich mangelhafte Hefenrassen benutzt werden. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, dass nicht überall mit Sicherheit die vorhin aufgestellten Regeln beobachtet werden. Ferner aber ist eben vielfach in den bezogenen Saathefe- und Presshefefabriken eine wirklich leistungsfähige Hefenrasse überhaupt nicht vorhanden, konnte also auch nicht ausgesondert werden. — Allerdings ist sicher, dass in wirklich gut geleiteten Brennereien durch Ersetzung der vorhandenen Hefe durch Rasse II grosse Erfolge nicht errungen sind, trotzdem sind gerade diese Brennereien in der Anwendung der Reinhefe vorangegangen, weil sie sofort den ungeheuren Vortheil der Sicherheit, immer die bestimmte Rasse beziehen zu können und damit der Macht des Zufalls entrissen zu sein, erkannten. Das „künstliche System" ist also nicht zu entbehren; es ist aber nichts werth, wenn es nicht durch das natürliche ergänzt wird; die Möglichkeit der Infection durch Hefen-, Kahm- und Spaltpilze ist in den Brennereibetrieben, besonders kleineren, eine so grosse, dass eine reine Aussaat, wenn man nicht versteht, sie rein zu halten, und wenn man nicht versteht, Verunreinigungen wieder hinauszuwerfen, ohne jegliche Bedeutung wäre. — Auf die weiteren, sehr beachtenswerthen Ausführungen sei besonders verwiesen. (Vgl. Z. angew. 1895, 360.)

Natürliche Hefereinzucht. S. Auerbach (W. Brauer. 1895, 1177) prüfte das Verhalten von Kahmhaut und Hefe beim Delbrück'schen Verfahren. Für Brauereien ist beachtenswerth, dass sich Kahmhefe besonders bei niederen Temperaturen entwickelt. Bei der Befreiung mit Kahmhefe inficirter Brennereihefe kommt in Betracht, dass die normale Hefe nicht so hohen Säuregehalten gewachsen ist wie die Kahmhefe; man wird also mit geringen Säuremengen zu arbeiten haben. Ausserdem aber ist die Brennereihefe an stärkere Alkoholmengen gewöhnt als Kahmhefe; in Folge dessen wird die normale Hefe in Uebergewicht kommen, wenn ihr Gelegenheit geboten ist, bei geringem Säuregehalt möglichst viel Alkohol zu bilden. Zu diesem Zwecke stellte er durch Eindampfen eine 22,5 Proc. B. spindelnde, ungehopfte Würze her. Die Säuremengen betrugen 0,4 Proc.

Aussaat: 1,2 g Rasse II + 0,3 g Kahm.
Zellenverhältniss: Rasse II 84,9 Proc., Kahm 15,1 Proc.

Nach 2 Tagen war die Würze auf 6,8 Proc. B. vergohren. Von der gährenden Flüssigkeit wurde $^1/_3$ zu neuen 300 cc Würze gegeben und das Zellenverhältniss sofort bestimmt. Es ergab sich:

Rasse II 99,7 Proc., Kahm 0,3 Proc.

Nach weiteren 2 Tagen liess sich Kahmhefe nicht mehr nachweisen. Eine Hautbildung war auch nach 4 Wochen nicht eingetreten.

Natürliche Hefereinzucht. Umfassende Versuche von A. Wunsche (Z. Spirit. 1895, 198 und 205) ergaben, dass das von Delbrück vorgeschlagene Verfahren den gewünschten Erfolg hat.

Künstliche und natürliche Hefereinzucht. E. Ch. Hansen (Z. Brauw. 1895, 113) wendet sich gegen die Angaben Delbrück's. — E. Prior (Bayer. Brauw. 1895, 61) empfiehlt Hansen's Verfahren der Reinzucht von einer Zelle abstammender Hefe als einzig sicher.

Presshefe. M. Delbrück (Z. Spirit. 1895, 339) zeigt, dass die im üblichen Fabrikationsverfahren der Presshefeerzeugung gewonnene Hefe immer mit Spaltpilzen behaftet ist; die Natur dieser Spaltpilze wechselt je nach der Betriebsart, aber auch je nach den Rohstoffen. Wird eine solche Presshefe in den Brennereibetrieb als Saathefe eingeführt, so wird dadurch eine Infection unbekannter Art eingeführt. Diese kann eine erhebliche Beeinträchtigung der Gährungserfolge hervorbringen, sie wird erst allmählich durch das Princip der natürlichen Reinzucht, welches in unserem Kunsthefenbereitungsverfahren steckt, auf ein weniger schädliches Maass zurückgeführt werden. Das in der Kunsthefenführung der Presshefenfabriken liegende Verfahren natürlicher Reinzucht bietet keine Sicherheit, dass aus ihm die für Kartoffeldickmaischung geeigneten Heferassen hervorgehen. Hiernach kann als rationell für Kartoffelbrennerei nur die Verwendung einer für ihre Zwecke besonders ausgewählten reinen Heferasse bezeichnet werden.

Reinhefe empfiehlt H. Schönfeld (W. Brauw. 1895, 546) auch für obergährige Biere.

In Flusssäure acclimatisirte Hefe empfiehlt A. Cluss (Z. Spirit. 1895, 166 und 207) in überschwänglicher Weise. — P. Wittelshöfer (das. S. 181, 199 und 221) ist damit nicht einverstanden. Nach ihm wird das Effront'sche Verfahren in der Brennerei zu Buir in folgender Weise ausgeführt. Bei Gährbottichen von 61 hl Inhalt fassen die Hefengefässe 5 hl. In dieselben werden nach der Verzuckerung von der im Ellenberger'schen Apparate bereiteten Maische 3 hl gegeben; diese wird dann sofort abgekühlt (in Buir ist der Beeskow'sche Hefenkühler im Gebrauch), und es werden zu derselben bei 22° R. 3 *l* einer verdünnten Flusssäure zugegeben, von welcher 5 cc zur Neutralisation 10 cc Normallauge gebrauchen, welche also im Liter 40 g Flusssäure enthält. Es kommen also auf 3 hl Hefenmaische 120 g Flusssäure und auf 1 hl 40 g. Nach dem Flusssäurezusatz wird die Hefenmaische weiter auf $10^3/_4$ bis 19° R. abgekühlt und dann mit

80 *l* Mutterhefe, welche der für den betreffenden Tag bestimmten Hefe entnommen wird, angestellt. Die Hefe, welche eine Saccharometeranzeige von 21 bis 21,5° B. zeigte, tritt schnell in Gährung; wenn eine Erwärmung auf 21,5 bis 22° R. eingetreten ist, wird die gährende Hefe durch Kühlung bei einer Temperatnr von 21° R. gehalten. Die Hefenmaische zeigt vor und nach der Gährung eine Säure von 0,8°; die Saccharometeranzeige der reifen Hefe war 5° B. Die Gährungsführung in der Hauptmaische wurde folgendermaassen geleitet: Zur Hauptmaische werden beim Kühlen bei einer Temperatur von 23° R. ebenfalls 3 *l* verdünnter Flusssäure zugesetzt, so dass einschliesslich der zur Hefenmaische gegebenen Flusssäuremengen auf einen Bottich von 61 hl im Ganzen 6 *l* 4proc. Flusssäure = 240 g reiner Flusssäure oder 4 g auf 1 hl verwandt werden. Die Hauptmaische wird mit 19° R. angestellt, die Temperatur derselben wird bis auf höchstens 21,5 bis 22° R. steigen gelassen und durch etwa 24stündiges Kühlen so geleitet, dass die höchste Temperatur während der Gährung 22° R. nicht übersteigt. Die Maischen waren auf 0° vergohren, der Säuregehalt derselben war 0,65°. Der Säuregehalt der süssen Maische im Vormaischbottich vor dem Flusssäurezusatz war 0,4°.

Effront's Flusssäureverfahren bemängelt auch J. Scheibner (Z. Spirit. 1895, 199), welcher besonders die unverhältnissmässig hohe Licenzgebühr tadelt. — Auch M. Bücheler (das. S. 221) steht dem Effront'schen Verfahren zweifelnd gegenüber.

Einfluss organischer Säuren auf die Gährung prüfte F. Lafar (Landw. Jahrb. 1895, 445).

Schaumgährung bei Reinhefe II. Nach G. Heinzelmann (Z. Spirit. 1895, 190) muss man beim Hesse'schen Verfahren folgende Umstände genau beachten:

1. Maischen eines concentrirten Hefengutes von 22 bis 24° Saccharometer.
2. Weites Vergährenlassen der Hefe bis auf 4 bis 6° Saccharometer.
3. Verwendung von nur $^2/_3$ bis $^3/_4$ des gesetzlich gestatteten Mutterhefenquantums.
4. Die Hefe darf nicht vorgestellt werden.
5. Verwendung von Langmalz.
6. Von dem Langmalz werden für 10 hl Maischraum etwa 25 k verwendet, davon die Hälfte bis $^2/_3$ zum Maischen bei 48 bis 49° R., die andere Hälfte oder $^1/_3$ der kalten Maische bei 20 bis 17° R. nach dem Zusatz der Hefe zugegeben.
7. Die Maische darf nicht zur Verzuckerung stehen, sondern es wird nur etwa 10 Minuten das Rührwerk gehen gelassen, während welcher Zeit die Hefe zu maischen ist, und es wird dann sofort gekühlt. — Trotzdem kann zuweilen etwas Schaumgährung auftreten.

Prüfung der Presshefe auf eine Beimengung von Unterhefe. A. Bau (Z. Spirit. 1895, 380) empfiehlt folgende Prüfung:

Erforderliche Apparate. Einige Reagenzgläser, kleine Trichter, Filtrirpapier, ein auf Ausguss geaichtes Maassrohr, welches 3 cc fasst, eine in Cubikcentimeter getheilte Pipette von 10 cc Inhalt, frischbereitete 1proc. Melitrioselösung und Fehling'sche Lösung, sowie endlich ein Reischauer'scher Stern.

Ausführung: In die sauber gereinigten Reagenzgläser werden je 10 cc der 1proc. Melitrioselösung gefüllt. Man wiegt je 0,4 g der zu untersuchenden Hefe

ab und gibt diese in die Reagenzgläser, welche dann mit Verbandwatte verschlossen werden. Drei Reagenzgläser werden mit derselben Hefe beschickt und sodann bei 30° aufbewahrt. Nach 1-, 2-, 3mal 24 Stunden nimmt man je ein Reagenzgläschen, filtrirt die Lösung ab, misst von dem klaren Filtrat 3 cc ab und versetzt diese mit 1 cc Fehling'scher Lösung, welche kurz vor dem Gebrauch gemischt wurde. Die so gefüllten Reagenzgläschen werden im Reischauer'schen Stern 5 Minuten lang im Wasserbade erhitzt und nach dem Absetzen der Niederschläge geprüft. Ist die so behandelte, über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit aus dem ursprünglichen Röhrchen, welches 24 Stunden bei 30° gestanden hatte, blau, so war die Hefe sicher mit über 10 Proc. Unterhefe verfälscht. Ist das Gleiche nach 48 Stunden der Fall, so kann man auf eine Beimischung von 5 Proc. Unterhefe oder darüber schliessen. Ist die Flüssigkeit erst nach 72 Stunden blau oder schwach blau, so liegt eine Verunreinigung von etwa 1 Proc. oder darüber mit Unterhefe vor. Zeigt dagegen die Lösung nach der Behandlung im Reischauer'schen Stern nach 72 Stunden eine gelbe oder braungelbe Farbe, so ist damit der Beweis geliefert, dass die Hefe (gleichgültig, ob Presshefe a. V. oder Lufthefe) vollständig frei von Unterhefe ist. Dreitägige Beobachtung reicht für die Praxis vollständig aus. Es lässt sich nach dieser Methode der Gehalt an Unterhefe nur schätzen, ob er viel, etwas oder wenig beträgt, je nachdem bereits nach 1, 2 oder 3 Tagen eine blaue Lösung erhalten wird; unmöglich ist es aber, hier die Beimischung procentualisch zu bestimmen. Für diesen Zweck sind folgende Methoden anzugeben.

Quantitative Analyse. Man verdünnt die Hefe mit sterilisirtem Wasser, vermischt hiervon eine geringe Menge mit verflüssigter gehopfter Würzegelatine und giesst Platten (Petri'sche Doppelschalen). Die entwickelten Hefencolonien werden in bekannter Weise auf mit Nährstoffen versetzte Melitrioselösung übergeimpft und letztere Lösungen nach der Gährung untersucht. Diejenigen Proben, welche noch Melibiose enthalten, waren nur mit Oberhefe geimpft, diejenigen, in denen auch die Melibiose vergohren ist, dagegen mit Unterhefen. Der Procentgehalt der letzteren ist somit leicht zu berechnen. Bemerkt sei indessen, dass sich beim Plattengiessen zuweilen zwei Zellen so dicht nebeneinander lagern, dass sie eine einzige Colonie bilden und später nur als eine Zelle gezählt werden.

Zur Beurtheilung der Presshefe empfiehlt H. Will (Forsch. Lebensm. 1895, 143) besonders die mikroskopische Prüfung.

Säurebildung durch Bakterien. F. Lafar (Centr. Bakt. 1895, 129) prüfte die Säuerungskraft von Bacterium aceti Hansen und Bacterium Pasteurianum Hansen in mit Alkohol versetztem Bier. In dem Kölbchen mit dem Bacterium Pasteurianum bei 33 bis 34° stieg der Essigsäuregehalt innerhalb 7 Tagen auf 3,3 Proc., um nachher langsam wieder abzunehmen; nach weiteren 31 Tagen waren nur noch 0,06 Proc. Säure vorhanden. Die Säure wird also wieder weiter verarbeitet. Dieser Vorgang vollzieht sich auch schon zu einer Zeit, wo noch reichlich Alkohol in dem Bier enthalten ist. B. aceti Hansen vermochte selbst bei 4 bis 4,5° eine kräftige Essigsäuregährung durchzuführen, während durch B. Pasteurianum eine solche bei 4,5 bis 5° nicht zu Stande kam. Auch bei Wiederholung ergab sich immer der nämliche Unterschied. Bei dieser niederen Temperatur macht sich der Einfluss, den die Güte des Nährbodens und die Kräftigkeit der Aussaat auf den Verlauf der Säuerung ausüben, ganz besonders auffällig geltend. Bei weniger Nahrung verzögert sich der Eintritt und der Verlauf der Säuerung.

Milchsäuregährung untersuchte E. Kayser (Ann. Pasteur 8, 737) mit 15 verschiedenen Milchsäurefermenten. Keines der Milch-

säurefermente vermochte Milch bei einer Temperatur von 10° innerhalb 35 Tagen zum Gerinnen zu bringen; einige derselben reagirten auch bei 15° nicht. Bei 40 und 45° dauerte es 8 Tage. 3 Fermente brachten Milch zwar bei 40° nicht zum Gerinnen, bei 30° trat jedoch Gerinnung ein. Die Optimaltemperatur für das Gerinnen der Milch liegt für die untersuchten Fermente, abgesehen von 2, zwischen 30 und 35°. Das Verhalten der Milchsäurefermente in verschiedenen Nährsubstraten ist bei der gleichen Temperatur ein sehr verschiedenes. Dieselben wuchsen in Bierwürze sehr gut, ebenso in dem Saft von Topinambours und in peptonisirter Milch; in gleicher Weise verhielten sich dieselben in Zwiebelsaft und in dem Wasser von Steckrüben. Ueberhaupt gedeihen sie gut in Substraten, welche reich an stickstoffhaltigen Substanzen sind; besonders wenn der Stickstoff, wie beim Pepton, sich in einer leicht assimilirbaren Form befindet. Nach 8monatlichem Austrocknen unter verschiedenen Verhältnissen, unter anderen auch bei Zutritt und Ausschluss des Lichtes, waren die Milchsäurefermente noch lebendig und vermochten Milch noch zum Gerinnen zu bringen; es hatte also weder das Austrocknen noch der Einfluss des Lichtes die ursprünglichen Eigenschaften zu modificiren vermocht. Die Milchsäurefermente greifen unter Milchsäurebildung folgende Stoffe an: Saccharose, Glucose, Lävulose, Invertzucker, Lactose, Galactose, Stärke, Maltose, Dextrin, Raffinose und Mannit. Einige derselben greifen leicht die Trehalose, die Xylose, die Arabinose, die Melizitose, das Sorbin, den Inosit, den Dulcit und den Perseit an; gegenüber Inulin und Glycerin scheinen sie unwirksam zu sein. — Bei mit grossen Mengen von Nährflüssigkeit durchgeführten Versuchen konnte die Gegenwart von Milchsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Spuren von Aethylalkohol und Aceton, dagegen niemals Bernsteinsäure nachgewiesen werden. In gleicher Weise wurde der Einfluss von Kreidezusatz untersucht. (Vgl. Z. Brauw. 1895, 49.)

Buttersäuregährung. Nach E. Baier (Centr. Bakt. 1895, 17) scheint die Buttersäurebildung stets mit Fermentbildung begleitet zu sein. Man kennt neutrale bez. alkalische und aber auch sauere sogen. Buttersäuregährungen, jedoch wird die Zusammensetzung der Nährmaterialien hierfür maassgebend sein. Jedenfalls spielt die Buttersäurebildung dabei eine untergeordnete Rolle und ist von verschiedenen Umständen abhängig, so dass man von einer eigentlichen Buttersäuregährung gar nicht mehr reden kann. Vielleicht spielen einige Arten bei der Käsereifung insofern eine wichtige Rolle, als sie durch Bildung eines Fermentes den Reifungsprocess ins Leben rufen, der, auf diese Weise eingeleitet, seinen weiteren Fortgang durch Wirkung des Fermentes nimmt. Baier berichtet im Anschluss hieran über jene Beobachtung, nach welcher unvollständig sterilisirte Milch, die auch bald in starke Gährung kam, einen kräftigen Geruch nach Limburger- oder Backsteinkäse entwickelte. Von den aus der Milch gezüchteten Organismen, unter welchen sich auch zweierlei Buttersäurebakterien befanden, erwiesen sich alle, mit Ausnahme dieser beiden letzteren Arten, in Beziehung auf

die Geruchs- und Gasentwickelung belanglos, dagegen verbreitete eine mit den beiden Buttersäurebakterien versetzte Milch einen unangenehmen, stinkenden Geruch.

Wein.

Vorrichtung zum Ableiten der Kohlensäure bei der Weingährung nach C. Wetters (D. R. P. Nr. 77892) ist wesentlich eine Flasche mit doppelt durchbohrtem Kork. — Glockenfilter für Weine von Lieberich Söhne (D. R. P. Nr. 79088).

Die deutschen Ausleseweine, ihr Werden und Wesen bespricht sehr eingehend Kulisch (Z. angew. 1895, 411); auf den Vortrag sei besonders verwiesen.

Süssweine. Wie die Ungarweine, so werden auch die Weine von der Insel Samos zum grossen Theil so hergestellt, dass man den Most von Samostrauben mit dem von ungarischen oder anderen süssen Weinen mischt und zusammen vergähren lässt oder dadurch, dass man ungarische Trockenbeeren oder ähnliche Beeren mit verdünntem Alkohol vergähren lässt und den so gewonnenen Most mit dem der echten Samosbeeren mischt. Cazeneuve und Hugounenq (J. pharm. 1895, 12) untersuchten 4 Samosweine:

Alkohol	12,5	bis 15,2	Vol.-Proc.
Extractgehalt	14,84	28,55	
Säure (auf H_2SO_4 berechnet)	0,2	0,49	
Asche	2,36	3,2	

Oesterreichisch-ungarische Süssweine bespricht L. Rösler (Z. anal. 1895, 355). Das Glycerinverhältniss zeigt, dass viel mit Sprit gearbeitet wird.

Reinen Stärkezucker und den damit hergestellten Wein bespricht R. Fresenius (Z. anal. 1896, 50). Neuerdings kommt unter dem Namen Dextrosezucker ein Product in den Handel, welches wesentlich verschieden von der früher allein im Handel vorkommenden Form festen Stärkezuckers ist. Während dieser eine dichte, amorphe Masse von erheblichem Gehalt an Mineralstoffen und an Zwischenproducten zwischen Stärke und Dextrose darstellte, ist der Dextrosezucker ein krystallinischer, ausser Hydratwasser nur geringe Mengen von Mineralstoffen und Zwischenproducten enthaltender Stärkezucker, bei dem wohl in Frage kommt, ob er auf den Namen technisch rein Anspruch machen darf. Das bis jetzt fabrikmässig hergestellte neue Product enthält etwa 14 Proc. Wasser, etwa 0,3 Proc. Mineralstoffe und (aus der Differenz zwischen directer und nach der Inversion nach Sachsse auftretender Reduction berechnet) eine etwa 1 Proc. betragende Menge von Zwischenproducten zwischen Stärke und Dextrose. Unter letzteren sind nur ganz geringe Mengen von wirklichem, durch Alkohol von 90 Vol.-Proc. fällbarem Dextrin, die Hauptmenge ist Maltose und Isomaltose. Erstere ist vergährbar und somit dem Zucker direct zuzuzählen. Letztere ist mit

den sog. unvergährbaren Stoffen des unreinen Stärkezuckers identisch. Es wird sich eine völlige Entfernung der letzteren Stoffe wohl nicht technisch erreichen lassen, doch dürfte es auch genügen, wenn die Reinheit des Stärkezuckers so weit getrieben wird, dass bei Verwendung dieses Zuckers zur Weinbereitung eine Erhöhung des Extractgehaltes nicht in merklichem Maasse eintritt. Es kann dies im gegebenen Falle ziemlich leicht und einfach daran erkannt werden, dass die hier in Frage kommenden Zwischenproducte des Inversionsvorganges die Polarisationsebene des Lichtes rechts drehen. Ein Zucker, bei dessen Verwendung ein nach völliger Ausgährung die Polarisationsebene nicht rechts ablenkender, bez. nicht in höherem Maasse, als dies auch bei Naturweinen beobachtet wird, ablenkender Wein erhalten wird, kann demnach als ein technisch reiner bezeichnet werden. — Seit technisch reiner Stärkezucker wirklich im Handel vorkommt, ist nachzuweisen, dass in der That die unvergährbaren Stoffe in solcher Menge vorhanden sind, dass durch diese allein eine stärkere Rechtsdrehung als 0,3° direct, bez. eine stärkere Rechtsdrehung als 0,5° nach der Alkoholabscheidung bewirkt wird. Ohne diese Beschränkung würde man Gefahr laufen, einen erlaubtermaassen mit technisch reinem Stärkezucker hergestellten, nur noch nicht ganz ausgegohrenen Wein als mit dem gesetzlich verbotenen unreinen Stärkezucker bereitet zu beanstanden. — Der Nachweis, dass eine etwa beobachtete 0,3° übersteigende Rechtsdrehung in der That nicht von unvergohrener Dextrose herrührt, kann sicher nur geführt werden durch einen mit Bierhefe angestellten Vergährungsversuch mit dem entgeisteten Wein. Zeigt ein Wein auch nach der Gährung mehr als 0,3° directe Drehung, so ist er der Alkoholabscheidung zu unterwerfen und, falls er dann mehr als 0,5° dreht, zu beanstanden.

Untersuchung der Medicinal-Ungarweine beschreiben ausführlich Seyda und Woy (Z. angew. 1895, 286).

Reinhefen für Weingährung. Nach Versuchen von Aderhold (Z. Spirit. 1895, 95) erzeugt die am wenigsten Extract verbrauchende Würzburger Hefe am meisten, die am meisten Extract verbrauchende Ahrweiler am wenigsten Glycerin. Die Würzburger Hefe mit der höchsten Glycerinbildung und dem geringsten Extractverbrauch hatte die geringste Zellenzahl gebildet. Zellenzahl und Glycerinbildung stehen in keiner directen Beziehung. In einem Fasse von 10 hl würde die Würzburger Hefe aus demselben Most 5715 g, die Ahrweiler aber nur 5051 g Glycerin bilden. Diese Differenz ist für den Geschmack schon sehr gut wahrnehmbar. Die Ahrweiler Hefe verbrauchte auch mehr Mineralbestandtheile für sich, als die Johannisberger und Würzburger Hefe. — Die Ahrweiler Hefe hat in sämmtlichen Gährungen mehr Stickstoff für sich verbraucht, als die Johannisberger und Würzburger. Die Würzburger Hefe erzeugte die höchste Säuerung, während die beiden anderen Hefen darin nahe übereinstimmten. — In der Alkoholbildung zeigten die Hefen annähernd Uebereinstimmung. — Obwohl in den meisten Weinen noch Zucker vorhanden war, war die Vergährung doch

stehen geblieben, weil die Hefe durch die Alkoholwirkung so gelitten hatte, dass keine Verarbeitung des Zuckers mehr stattfinden konnte. Dennoch bildeten sich unter solchen Umständen noch merkliche Mengen von Alkohol und zwar durch Vergährung des Zellinhalts. Die Hefen verbrauchen zum Wachsthum eine gewisse Menge Zucker (man rechnet hierfür ungefähr 5 Proc.), die einen etwas mehr, die anderen weniger, und von dieser in der Zelle aufgespeicherten Reserve wird bei der einen Hefe mehr, bei der anderen weniger wieder in Alkohol umgesetzt. Hieraus ist ersichtlich, weshalb der durch die Analyse festgestellte Alkoholgehalt nie genau der gegohrenen Zuckermenge entspricht. — Die verschiedene Empfindlichkeit der Johannisberger und Würzburger Hefe gegen hohen Alkoholgehalt liess sich aus der Menge des unvergohrenen Zuckers in den gleichen Mosten ersehen. Bildete die Johannisberger Hefe über 10,96 Vol.-Proc. Alkohol, dann wurde sie in ihrer Thätigkeit derart beeinflusst, dass sie in der Vergährung des Zuckers hinter der Würzburger Hefe zurückblieb. In Deidesheimer Most wurden für 100 cc 0,197 bez. 0,190 g unvergohrener Zucker gefunden. Die Alkoholzahlen waren bei den Hefen 10,62 Vol.-Proc. In einem Dürkheimer Most war 3,350 bez. 0,446 g Zucker noch vorhanden und 12,23 bez. 13,77 Vol.-Proc. Alkohol gebildet worden. — Durch die bisherigen Ergebnisse war festgestellt, dass verschiedene Hefen ihre physiologischen Eigenschaften auch unabhängig von der Zusammensetzung des Mostes geltend machen. In sämmtlichen Vergährungen hat die Ahrweiler Hefe sich als die anspruchvollste in Bezug auf das Nährmaterial erwiesen. Dann folgt die Johannisberger und zuletzt die Würzburger Hefe. Letztere aber zeigt sich ausnahmslos stärker in der Production von Glycerin. — Bezüglich der Bouquetstoffe lassen sich analytische Beläge nicht geben; hier müssen unsere Sinne vorläufig entscheiden. Störend wirkte in dieser Hinsicht, dass die Moste durch das Sterilisiren den Kochgeschmack angenommen hatten. Durch den Geruch liess sich jedoch feststellen, dass die Johannisberger Hefe durchgehends bouquetreicheren Wein gab, als die Ahrweiler und Würzburger Hefe. — Die Einführung einer Universalhefe, wie etwa im Brennereigewerbe, ist für die Weinfabrikation ein Unding, da in Bezug auf den Geschmack und das Bouquet der Weine verschiedene Ansprüche gestellt werden. Die bisherigen Erfahrungen an Weinhefen gehen im Allgemeinen dahin, dass die Reinhefen, welche aus einem bestimmten Gebiet erhalten wurden, auch die Bouquetstoffe liefern, die den Weinen dieser Gebiete eigenthümlich sind. Die Bouquets der Moselweine entstammen den Rebsorten, werden aber doch durch die Hefen frei gemacht. Moselweine, durch Rheingauhefe vergohren, erhalten ein bei Moselweinen ungewohntes Bouquet. Solche durch die Einwirkung einer fremden Hefe erzielten geschmacklichen Veränderungen können unter Umständen allerdings vortheilhaft sein. Lässt man Pfälzer Most durch gute Rheingauer Hefen vergähren, so wird man ein Product erhalten, in welchem schon etwas Rheingauer Art steckt. Die „Auswahl einer richtigen Hefensorte“ wird auch in der Weinfabrikation die Losung werden. Zuerst wird

zweckmässig unter den heimischen Hefen eine Auswahl zu treffen sein, da man hier schon einige Wahrscheinlichkeit für den Erfolg hat. — Der Moselriesling ist botanisch von dem Rheingauer Riesling nicht zu unterscheiden, trotzdem differiren die Weine, z. Th. wohl auf Grund des Vorhandenseins verschiedener Hefen. Würde ein Rheingauer Riesling in die Moselgegend verpflanzt, dann würde ohne Zweifel ein Most geliefert, aus dem specifischer Moselwein und kein Rheingauer mehr hervorgehen würde, selbst wenn er mit Rheingauer Hefe nach wie vor zur Vergährung gebracht würde. Ob nun die Hefe im Moselmost ähnliche Aenderungen ihrer Eigenschaften erfahren würde, ist vorläufig noch völlig unbekannt, es ist aber wahrscheinlich, denn wodurch sollte sonst den Moselhefen ein gemeinsamer Charakter zu Theil geworden sein? In guten Weinjahren gerathen vielleicht auch die Hefen besser, und da wird es zweckmässig sein, fortlaufend eine Auswahl derselben mittels Reincultur zu treffen.

Beim Altern des Weines spielt nach V. Martinand (C. r. 121, 502) ein lösliches Ferment eine wichtige Rolle.

Wirkung von Kupfer auf die Vergährung von Traubenmost ist, wenn der Kupfergehalt nicht 0,01 Proc. übersteigt, nach F. Krüger (Centr. Bakt. 1895, 10) nicht nachtheilig. Es scheint die Grenze, bei der die Beeinträchtigung durch Kupfer eintritt, für die einzelnen Mostproben dadurch wesentlich verschieden zu werden, dass in den verschiedenen Mosten verschiedene Mengen von Kupfer in Folge des mehr oder weniger hohen Gehaltes an organischen Säuren schon bei Beginn der Gährung oder gar vor Eintritt derselben in eine unlösliche und dadurch unwirksame Verbindung eintreten. Aus dem Grund ist ein etwaiger, von dem Bespritzen der Reben herrührender Kupfergehalt des Mostes ohne Bedeutung für den Wein.

Moselweine untersuchte in grosser Zahl F. Mallmann (Z. angew. 1895, 341).

Glyceringehalt der Weine untersuchte eingehend P. Kulisch (Forsch. u. Lebensm.; Sonderabdr.). Selbst wenn man alle diejenigen Beobachtungen über den Glyceringehalt der Weine ausscheidet, welche nur irgend wie anfechtbar sind, so muss man doch unbedingt zu dem Schlusse kommen, dass man nicht mehr ohne Weiteres berechtigt ist, auf einen Zusatz von Alkohol zu schliessen, wenn ein Wein weniger als 7 Th. Glycerin auf 100 Th. Alkohol enthält. Man hat in so zahlreichen Fällen niedrigere Glyceringehalte beobachtet, wo ein Alkoholzusatz ausgeschlossen war, dass kein Sachverständiger mehr auf Grund mässiger Abweichungen von dem früher angenommenen Minimum einen Wein beanstanden kann, ohne sich mit den wissenschaftlich festgestellten Thatsachen in Widerspruch zu setzen. (Vgl. Z. angew. 1895, 212.)

Zur Bestimmung des Glycerins in Wein und Bier empfiehlt A. Partheil (Arch. Pharm. 233, 391) das Törring'sche Verfahren (vgl. Z. angew. 1889, 362; 1895, 582).

Analyse von Most und Wein besprechen A. Halenke und W. Möslinger (Z. anal. 1895, 263).

Zur Bestimmung des Alkohols und Extractes im Wein empfiehlt E. Riegler (Z. anal. 1896, 27) das Refractometer von Pulfrich. Er hat folgende Factoren bestimmt. Die Erhöhung des Brechungsexponenten der Extractlösung gegen diejenige des Wassers durch 1 g Extract in 100 cc Wein = 0,00145. Die Erhöhung des Brechungsexponenten des Weines gegen diejenige der Extractlösung durch 1 g Alkohol in 100 cc Wein = 0,00068. (Vgl. Z. angew. 1896, 91.)

Schwefligsäure im Wein bespricht B. Haas (Z. Nahrung. 1895, 38). Nach dem Gutachten der medicinischen Facultät der k. k. Universität in Wien soll ein Wein nicht mehr als 8 mg, nach einer Verordnung der königl. serbischen Regierung nicht mehr als 20 mg, nach einem Gutachten des königl. ungarischen Landes-Sanitätsrathes höchstens 30 mg, und nach dem Beschlusse der bayerischen Vertreter der angewandten Chemie nicht mehr als 80 mg schweflige Säure im Liter enthalten. Haas empfiehlt, dass der zulässige Maximalgehalt des Weines an freier, schwefliger Säure auf 8 bis 10 mg im Liter festgesetzt wird. Medicinalweine dürfen jedoch keine freie schweflige Säure enthalten.

Schwefligsäure im Weine. Umfassende Versuche von F. Schaffer und A. Bertschinger (Schweiz. Wochenschr. 1894, Sonderabdr.) führen zu folgenden Schlüssen:

1. Bei der Untersuchung der Weissweine sind die freie und die gebundene SO_2 stets besonders zu bestimmen (Methode von Ripper).
2. Für die Beurtheilung geschwefelter Weine hinsichtlich ihrer etwaigen Gesundheitsschädlichkeit fällt vor allem die freie SO_2 in Betracht.
3. Der Gehalt des Weines an freier SO_2 darf 20 mg im Liter nicht übersteigen.
4. Es ist ein Gesammtgehalt an SO_2 (freier und Aldehyd-SO_2) von höchstens 200 mg für den Liter gestattet.
5. Diese Grenzzahlen gelten auch für Obstwein, Weinmost und sogen. Sauser.
6. Medicinalweine dürfen nicht mehr als 20 mg gesammte SO_2 im Liter enthalten (dieselbe ist hier gewichtsanalytisch zu bestimmen).

Weinanalysen. C. Amthor (Forsch. u. Lebensm.; Sonderabdr.) untersuchte unzweifelhaft reine Naturweine. (Z. angew. 1895, 210.)

Alaunzusatz bewirkt nach F. Sestini (Gazz. ital. 25, 257) in Weinen eine langsam an Menge zunehmende, nach etwa einer Woche beendete Fällung, welche im Wesentlichen phosphorsaure Thonerde enthält. Man wird also mit Alaun behandelten Wein nicht an einem ungewöhnlich hohen Thonerdegehalt erkennen können, sondern daran, dass in ihm der Phosphorsäuregehalt auffallend gering ist bei gleichzeitigem übermässig hohem Gehalt an Schwefelsäure und an flüchtigen Säuren.

Zur Zuckerbestimmung in Wein empfiehlt K. Farnsteiner (Forsch. u. Lebensm. 1895; Sonderabdr.) die Wägung des gefällten Kupfers als Kupferoxyd.

Weingummi ist nach G. Nivière u. A. Hubert (C. r. 121, 360) verschieden von arabischem Gummi.

Zum Nachweis von Salicylsäure in Wein schüttelt M. Spica (Gazz. ital. 25, 207) etwa 20 cc des Weines mit Aether aus, verdunstet rasch und erwärmt den Rückstand mit einem Tropfen concentrirter Salpetersäure; macht man ammoniakalisch, so erscheint, wenn Salicylsäure vorhanden war, die gelbe Farbe des pikrinsauren Ammoniums, welches einen entfetteten Wollfaden stark anfärbt. Man kann so in 100 Th. Wein noch 0,0002 Th. Salicylsäure leicht und scharf nachweisen.

Fluor in Wein. G. Nivière und A. Hubert (Mon. sc. 1895, 324) neutralisiren 100 cc Wein mit kohlensaurem Natron und kochen einige Minuten mit 2 bis 3 cc einer 10proc. Chlorcalciumlösung. Dann wird filtrirt, das Filter verascht, die Asche mit $^1/_3$ ihres Gewichts gefällter Kieselsäure vermischt und mit Schwefelsäure destillirt.

Kermesbeerenfarbstoffe untersuchte R. Heise (Arb. K. Gesundh. 11, 513). Der Farbstoff von Phytolacca gleicht dem der rothen Rübe; ganz verschieden ist der der Kermesschildlaus. Der Nachweis derselben im Wein wird eingehend beschrieben.

Zur Kenntniss des Heidelbeerfarbstoffes. R. Heise (Arb. K. Gesundh. 9, 478) hat aus dem Safte der Heidelbeeren zwei Farbstoffe zu isoliren vermocht, von denen der eine beim Kochen mit verdünnten Säuren theilweise in den anderen unter Zuckerbildung übergeführt werden kann. (Vgl. Z. angew. 1895, 213.)

Stachelbeeren haben nach A. Einecke (Landw. Vers. 46, 21) mehr Zucker, aber weniger Säure als Johannisbeeren.

Die Weinernte betrug nach Deutsch. Handels-Arch. 1895, Mai:

	1894	1893
Deutschland	5 000 000 hl	5 400 000 hl
Oesterreich	4 000 000	3 000 000
Ungarn	2 095 587	939 987
Frankreich	39 052 800	50 069 800
Algerien	3 642 000	3 937 100
Tunis	178 900	140 200
Italien	25 800 000	32 136 500
Spanien	24 000 000	25 100 000
Portugal	1 500 000	1 900 000
Azoren, Canar. Inseln, Madeira	120 000	120 000

Es betrug die Durchschnittsernte der letzten Jahre in:

Russland	3 500 000 hl
der Türkei mit Cypern	1 800 000
Bulgarien	1 500 000
Serbien	1 800 000
Griechenland	1 300 000
Rumänien	1 100 000
der Schweiz	1 800 000
den Vereinigten Staaten von Amerika	950 000
Argentinien	1 200 000
Chile	900 000
Brasilien	400 000
Capland	92 000
Persien	29 000
Australien	120 000

Das Zuckern des Weines in Frankreich:

	Weinernte hl	Menge des mit ermässigter Steuer verwendeten Zuckers zur ersten Kelterung hk	zweiten oder Treberkelterung hk	Summe hk	Die dem verwendeten Zucker entsprechenden Weinmengen erster Kelterung hl	zweiter oder Treberkelterung hl	Summe hl
				Das Zuckern des Traubenweines			
1894	39 052 809	66 293	132 823	199 116	994 149	942 548	1 936 697
1893	50 069 770	37 622	147 002	185 224	618 446	1 049 056	1 667 502
1892	29 082 134	57 850	228 543	286 393	921 760	1 773 946	2 695 706
1891	30 139 555	82 764	256 731	339 495	1 224 508	1 774 047	2 998 555
1890	27 416 327	66 603	263 884	330 487	962 374	1 886 040	2 848 414
1889	23 223 572	43 833	159 438	203 271	684 608	1 103 763	1 788 371
1888	30 102 151	124 091	263 540	387 631	1 804 887	1 828 065	3 632 952
1887	24 333 244	76 564	297 901	374 465	1 001 938	1 885 175	2 887 113
1886	25 063 345	70 952	207 614	278 566	973 086	1 359 524	2 332 610
1885	28 536 151	25 394	53 944	79 338	421 647	365 053	786 700
				Das Zuckern des Obstweines			
1894	15 541 051	—	—	2 325	—	—	49 431
1893	31 608 565	—	—	1 478	—	—	31 037
1892	15 141 326	—	—	3 137	—	—	68 761
1891	9 279 851	—	—	2 897	—	—	63 531
1890	11 095 228	—	—	3 255	—	—	90 428
1889	3 701 342	—	—	2 665	—	—	63 595
1888	9 767 181	—	—	2 724	—	—	64 590
1887	13 436 667	—	—	2 356	—	—	49 261
1886	8 300 793	—	—	1 455	—	—	48 070
1885	19 955 323	—	—	241	—	—	6 467

Brauerei.

Gerste und Malz. Die Gersten der 1894er Ernte untersuchte F. M. Kickelhayn (W. Brauer. 1895, 169). Die wichtigsten Ergebnisse sind:

	Gewicht von 1000 Körnern lufttrocken g	Gewicht von 1000 Körnern wasserfrei g	Gewicht von 1 hl k	Mehlige (in Körner-Proc.)	Halbmehlige (in Körner-Proc.)	Speckige (in Körner-Proc.)	Keimungsenergie	Keimfähigkeit	Wasser (in Proc. der lufttrockenen Substanz)	Stickstoff (in Proc. der lufttrockenen Substanz)
	Kleinste, grösste und Mittelzahlen der bayerischen Gersten.									
Kleinste	31,07	26,72	57,40	1	55	6	88,7	90,3	14,01	1,38
Grösste	50,94	41,12	68,00	22	88	40	98,3	99,4	19,27	1,98
Mittel-	39,39	32,86	63,47	6,6	73,4	20,0	95,5	98,1	16,58	1,65
	Kleinste, grösste und Mittelzahlen der österreichischen Gersten.									
Kleinste	35,98	32,02	64,40	2	47	14	94,0	98,3	11,00	1,30
Grösste	49,82	42,95	73,70	15	82	51	98,3	99,7	13,79	1,83
Mittel-	41,96	36,70	69,29	5,1	68,4	26,5	96,3	99,0	12,59	1,46

Das Vermälzen 1894er Gerste aus Schlesien bespricht Ch. Cabanis (W. Brauer. 1895, 3). — H. Reischböck (das. S. 101) ist wenig von den vorjährigen Gersten erbaut.

Gersten der 1895er Ernte untersuchten Lang (Z. Brauw. 1895, 333 u. 349) und E. Prior (B. Brauer. 1895, 505).

Waschapparat für Gerste von G. Braun (D. R. P. Nr. 79 723). — Keimtrommel von R. Genge (D. R. P. Nr. 79 342). — Pneumatische Tennenmälzerei von J. Held (D. R. P. Nr. 77 988).

Malzwender von J. W. Free (D. R. P. Nr. 79 336), — G. Eisner (D. R. P. Nr. 79 995), — J. Luzar (D. R. P. Nr. 79 810).

Keim- und Darrtrommel für Malz von J. B. Dubois (D. R. P. Nr. 79 785), — Freund & Cp. (D. R. P. Nr. 83 449) — und F. B. Giesler (D. R. P. Nr. 79 052).

Keimtrommel von O. Hentschel (D. R. P. Nr. 81 558). In einer rotirenden Trommel *M* (Fig. 150) ist ein Rührwerk eingebaut, welches aus zwei oder mehreren, parallel zur Trommelachse gestellten, siebartig gelochten Rohren *CD* von fischbauchartigem Querschnitt besteht. Diese Rührarme *CD* sind an die in der Mitte der Trommelböden drehbaren hohlen Lagerzapfen *AB* angeschlossen. Diese Verbindung kann derart angeordnet werden, dass, je nach dem besonderen Zweck der Maschine, Wasser, Luft oder Dampf von dem Lagerzapfen *B* aus dem einen der beiden Rührarme zugeführt und durch den anderen Rührarm abgesaugt werden und durch denselben oder den gegenüberliegenden Lagerzapfen *A* austreten kann. Die Rührarme können stillstehen, oder in eine schaukelnde oder rotirende Bewegung gebracht werden.

Malztrommel. Nach R. Schmiedecke und E. O. Gade (D. R. P. Nr. 79 343) ist an der Malztrommel nach Pat. 73 001 das

Fig. 150.

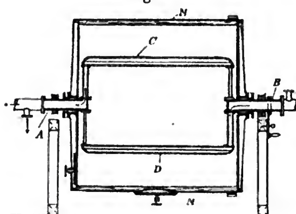
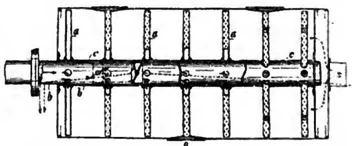


Fig. 151.



mittlere Luftzuführungsrohr *b* (Fig. 151) gegen das Rohr *c*, welches mit den Trommelböden fest verbunden ist, das Rohr *b* umgibt und die Luftausströmungsrohre *a* trägt, verschiebbar angeordnet, derart, dass die Luftzuführung der in dem Malzgut befindlichen Luftvertheilungsrohre *a* dem jeweiligen Neigungswinkel des Malzgutes angepasst werden kann. Im

Innern des Rohres *b* ist eine feste oder verschiebbare Drosselklappe *h* angeordnet, um zeitweilig eine verstärkte Luftzuführung zu einzelnen Stellen des Malzgutes zu ermöglichen, zum Zweck der Vermeidung einer Erhitzung des Malzgutes an diesen Stellen. Die Rohre *a* können zum Zweck der Reinigung umgelegt werden.

Malzentkeimungs- und Putzmaschine von W. Storer (D. R. P. Nr. 79 217) und F. Freyhöfer (D. R. P. Nr. 82 055).

Langmalz ist nach M. Delbrück (Z. Spirit. 1895, 347) ein solches, bei welchem nicht nur die Wurzelkeime sehr stark entwickelt sind, sondern auch der Blattkeim weit ausgewachsen ist, so dass er die zwei- bis dreifache Länge des Kornes besitzt. Es ist festgestellt, dass bei so entwickeltem Gewächs die diastatische Kraft eine ausserordentliche wird, und dass durch die Malzersparniss, welche in Folge dessen stattfinden kann, und die bessere Vergährung, welche gleichzeitig erzielt wird, der Verlust durch starken Stoffverbrauch (Verathmung von Stärke) bei dem verlängerten Wachsthum um das Vielfache ausgeglichen wird. Es genügt aber nicht, um ein Langmalz von genannten Eigenschaften zu erzielen, allein die Länge des Gewächses in Betracht zu ziehen; an sich ist die Länge des Gewächses durchaus kein sicherer Maassstab für die Umwandlungen, welche sich im Innern des Korns vollzogen haben. Nicht eine bestimmte Entwickelung der jungen Pflanze soll erzielt werden, sondern es soll innere Arbeit geleistet sein, d. h. es sollen durch die physiologische Thätigkeit des Embryo Eiweiss, Stärke und Salze aus dem Mehlkörper des Kornes in diffusible Form umgewandelt werden, damit sie, in das Pflänzchen eintretend, zur Ernährung und zum Aufbau von Blatt und Wurzel dienen können.

Zur Herstellung von Langmalz lässt es Kusatz (Z. Spirit. 1895, 411) 18 Tage auf der Tenne, so dass die Keime 25 mm lang sind.

Schimmeliges Malz. J. Z. Rausar (Oesterr. Brauerzg. 1895, 16) hat ein schimmelfreies und ein schimmeliges Malz aus derselben Gerste untersucht:

	Das gesunde Malz enthielt:	Das schimmelige Malz enthielt:
Wasser	5,03 Proc.	6,63 Proc.
Extract im Malz	60,00	59,25
Extract in der Trockensubstanz	64,20	64,45
Zucker im Extract	58,03	45,22
Milchzucker im Extract	41,97	54,78
Säure als Milchsäure	0,36	1,08
Verzuckerungszeit	60 Minuten	nach $1^1/_2$ Stunden noch nicht verzuckert.

Es wurde durch Untersuchung der Würzen festgestellt, dass der Zuckergehalt beim Schimmeln bedeutend abgenommen hat (etwa 13 Proc. im Extract), der Säuregehalt sich verdreifacht hat, eine vollständige Verzuckerung nicht einmal nach $1^1/_2$ Stunden erzielt wurde, zu welcher Zeit die Jodreaction noch ebenso war wie im Anfang, die Würze langsam lief

und dunkler gefärbt war; es hielt schwer, sie vom Filter herunter zu bringen.

Zuckerstoffe bei der Malzbereitung. Nach P. Petit (C. r. 120, 687) blieb während des Einweichens der Gerste die Glucose ziemlich gleich, während die Menge des Rohrzuckers sich von Tag zu Tag vermehrt. Also auch während des Einweichens tritt eine Umwandlung der Stärke ein. Während des Keimens vermehrt sich die Glucose bis zum 9. Tage, am schnellsten vom 2. bis zum 3. Tage, vom 3. bis 6. Tage sehr langsam. Während der Keimung ergeben sich folgende Resultate mg für 1000 Körner:

	Tenne			Saladin's Apparat		
Tag	Glucose	Saccharose	Diastat. Vermögen	Glucose	Saccharose	Diastat. Vermögen
1	48	413	0	57	403	0
2	86	420	0	84	435	0
3	187	426	0	172	457	0
4	269	433	564	234	462	525
5	319	437	225	287	464	195
6	363	453	143	341	469	125
7	394	476	83	379	489	66
8	417	542	34	409	553	31
9	402	642	31	397	651	28
Gedarrt	330	782	150	324	826	100

Die Menge des reducirenden Zuckers vermehrt sich bis zum 9. Tage. Im Apparate von Saladin, wo die Ventilation eine regelmässige Athmung gestattet, ist die Menge des reducirenden Zuckers geringer als bei der von der Tenne stammenden Gerste. Die Rohrzuckermenge ist beim diastatischen Malze immer eine grössere. Die Diastase tritt erst am 4. Tage auf, und das pneumatische Malz ist immer reicher an Diastase als das von der Tenne stammende; sehr deutlich sieht man diese Differenz im Darrmalze.

Malze der 1895er Ernte untersuchte O. Reinke (W. Brauer. 1895, 1230): s. Tabelle S. 883.

Arbeitsführung auf der Tenne beschreibt A. Ruhla (Oesterr. Brauerzg. 1895, 175). Die zur Mälzung verwendete Gerste war Oregongerste mit einem Hektolitergewicht von 69 k, einem 1000-Körnergewicht von 43,7 g, einer Keimfähigkeit und Keimungsenergie von 99,6 Proc. Die Analyse ergab:

Wassergehalt	12,03 Proc.
Milchsäure	0,243
Stärke	57,48
Unlösliche Eiweissstoffe	8,94
Lösliche „	1,42
„ coagulirbare Eiweissstoffe	0,15
„ nicht „ „	0,26

Auf 100 Th. Stärke entfallen 0,42 Proc. Milchsäure. Die mechanische Analyse ergab, dass die untersuchte Gerste eine verhältnissmässig grosskörnige, dem Hektolitergewicht nach schwere, ziemlich harte Waare war.

Herkunft und Art des Malzes	Wasser Proc.	Extract im Malze Proc.	Extract in der Trockensubstanz Proc.	Maltose in Extract Proc.	Maltose : Nichtmaltose	Endvergährung scheinbar Proc.	Endvergährung wirklich Proc.	Verzuckerungszeit in Minuten	Farben-Typus, 100 Extract = cc $^1/_{100}$-Normaljod
Ost- und Westpreussen.									
Für sattgelbe Biere . .	5,31	72,41	76,44	70,91	1 : 0,41	78,6	63,7	15	30
Für goldgelbe Biere .	6,65	71,10	76,16	70,30	1 : 0,423			15	36
Posen.									
Für Pilsener Bier . .	7,21	72,87	78,51	68,70	1 : 0,455	77,1	62,5	15	24
Für tiefgoldgelbe Lagerbiere	4,76	73,22	76,82	68,23	1 : 0,466	79,8	64,7	15	35
Oderbruch.									
Für gelbe Biere . . .	5,93	72,09	76,64	71,64	1 : 0,41			15	24
Für Lagerbiere goldgelber Farbe . . .	4,21	72,50	75,68	68,84	1 : 0,453			15	36
Für Lagerbiere goldgelber Farbe . . .	6,85	70,26	75,46	65,67	1 : 0,523	76,3	61,9	15	38
Brandenburg.									
Für goldgelbe Biere .	4,73	72,36	75,95	69,43	1 : 0,443	77,1	62,5	15	36
Schlesien.									
Für gelbe Biere . . .	5,56	72,63	76,92	68,76	1 : 0,454			20	24
Für gelbe Biere . . .	5,66	74,07	78,50	69,01	1 : 0,443	78,8	63,9	15	21
Für goldgelbe Biere .	3,02	74,4	76,69	62,15	1 : 0,61			25	36
Landgerste für goldgelbe Biere	4,41	71,95	75,19	68,44	1 : 0,461			15	42
Sachsen.									
Für goldgelbe Biere .	3,91	74,40	77,48	69,71	1 : 0,435			15	17
Für gelbe Biere . . .	5,05	72,96	76,79	74,49	1 : 0,343			15	30
Für gelbe Biere . . .	5,27	73,18	77,28	71,43	1 : 0,400	78,8	63,9	15	30
Für goldfarbige Biere .	3,39	74,44	77,03	65,80	1 : 0,52			10	41
Für Dortmunder Bier .	3,84	73,71	76,65	70,84	1 : 0,41			10	30
Für gelbe Biere . . .	4,75	72,85	76,48	69,16	1 : 0,445	77,6	63,0	15	24

Die Keimfähigkeit war im Allgemeinen vorzüglich, doch wurde bei einem Versuch gefunden, dass 36 Proc. der Körner blos einen verkümmerten Blattkeim entwickeln. Die Gerste enthält eine beträchtliche Menge Eiweissstoffe, von denen zwar die normale Menge löslich ist, jedoch von den löslichen coagulirt eine auffallend geringe Menge. Während das Verhältniss der löslichen Eiweissstoffe zu den coagulirenden am häufigsten rund 1 : 0,5 ist, ergibt sich in diesem Falle 1 : 0,17. — Es wurde der Rath gegeben, das Malz auf der Tenne möglichst lange zu führen, damit eine entsprechende Auflösung erzielt werde. Eingeweicht wurde mit 11° R. warmem Wasser bei einer Tennentemperatur von 8,3° R. Die Weiche

56*

dauerte 52 Stunden. Die Arbeit auf der Tenne erforderte $9^1/_2$ Tage. Beim Schwelken blieb das Malz 35 Stunden. Das Darren auf der unteren Horde nahm 2 × 12 Stunden in Anspruch, begann mit 30° R., die Abdarrtemperatur war 55° R. Da das auf diese Weise gewonnene Malz mit Ausnahme einer vorzüglichen Verzuckerung nicht befriedigte, ein ungünstiges Verhältniss zwischen Zucker und Nichtzucker, sowie eine verhältnissmässig sehr niedrige Extractausbeute ergab, wurde zu einer viel längeren Führung auf der Tenne gerathen, zu welchem Behufe eine ausgiebigere Weiche der Gerste nothwendig war, die eine raschere Entwickelung des Keimgutes zur Folge hat, wodurch sich auch die Nothwendigkeit häufigeren Widderns ergibt. Die Gerste erhielt um 5 Stunden mehr Weiche, das Weichen dauerte also 57 Stunden. Wassertemperatur 11° R. Tennentemperatur 7° R. Die Arbeit auf der Tenne erforderte $10^1/_2$ Tage. Die Schwelke und das Darren des Malzes wurde in gleicher Weise ausgeführt wie bei der früheren Methode. Die Analysen beider Malze ergaben:

	Alte Arbeitsweise	Neue Arbeitsweise
Extractgehalt	69,65 Proc.	72,60 Proc.
Zucker, Maltose	43,80	51,14
Verhältniss des Zuckers zu Nichtzucker	1:0,59	1:0,41
Acidität (Milchsäure)	0,333 Proc.	0,198 Proc.
Wassergehalt	3,24	2,72
Verzuckerung	5 Minuten	10 Minuten
Eiweissstoffe überhaupt	10,68 Proc.	9,35 Proc.
Unlösliche Eiweissstoffe	7,02	7,46
Lösliche „	3,66	1,89
„ coagulirende Eiweissstoffe . .	0,176	0,62
„ nicht „ „ . . .	3,48	1,27
Stärke	59,55	62,28
Aschenbestandtheile	2,38	2,35
Diastatische Kraft	706,20	632,00

Bei der neuen Arbeitsweise wurde in Folge häufigeren Wendens anfangs eine niedrigere Temperatur eingehalten, so dass der Haufen 16° R. (20° C.) erst nach 87 Stunden erreichte, worauf er greifen gelassen wurde. Bei der ursprünglichen Arbeitsweise stieg anfangs die Temperatur viel rascher, so dass der Haufen schon nach $53^1/_2$ Stunden 16° R. erreichte. Da sich das Keimgut zu sehr erwärmt hätte, so konnte man den Haufen nicht sofort greifen lassen, sondern man machte noch fünf Arbeiten in den verhältnissmässig kurzen Intervallen von 6 bis 10 Stunden, und erst nach $92^3/_4$ Stunden konnte der Haufen greifen gelassen werden. — Während des Angreifens sank die Temperatur bei der alten Arbeitsweise weit rascher als bei der neuen, abgeänderten, auf längerer Führung beruhenden Methode. — Während bei der alten Methode 14° R. schon nach $116^3/_4$ Stunden, 11° R. nach 200 Stunden erreicht waren, zeigten sich beim neuen Verfahren 14° R. erst nach 171 Stunden und 11° R. nach 243 Stunden. Das Malz bei der neuen, auf langer Führung auf der Tenne beruhenden Arbeitsweise ist weit besser, als das nach der früheren

Methode hergestellte. Bei einem unbedeutend geringeren Hektolitergewicht (53,3 gegen 53,8) zeigt es in der ursprünglichen Substanz um nahezu 3 Proc. auf Trockensubstanz berechnet über 2,5 Proc. mehr Extract. Dadurch wird es zu einer hoch extracthaltigen, zu einer Waare 1. Klasse. Der Extract dieses Malzes ist auch von weitaus besserer Qualität, als derjenige des nach dem alten Verfahren erzielten Malzes; denn während letzteres ein Verhältniss zwischen Zucker und Nichtzucker wie 1 : 0,59 aufweist, ist bei dem neuen Malze dieses Verhältniss wie 1 : 0,41. In Folge dessen erzielt man aus dem Malze eine viel rascher sich klärende und weniger rasch der Infection unterliegende Würze. — Das nach der alten Methode erzeugte Malz ist nur besser in Bezug auf die Verzuckerungszeit und die diastatische Kraft. Diese weniger befriedigenden Ziffern erklären sich daraus, dass Malze, die auf der Tenne länger geführt wurden und mehr Wasser enthielten, stets eine längere Schwelkdauer und ein vorsichtigeres Darren erfordern. Das Minus in beiden Fällen ist jedoch so geringfügig, dass es auf die sonst vorzügliche Qualität des Malzes keinen Einfluss hat. Zu sehr interessanten Resultaten gelangt man, wenn die Eiweissstoffe und ihr Verhältniss zur Stärke und zum Extract in Betracht gezogen werden. Der Stein des Anstosses beim Vermälzen von krisigen Gersten, namentlich wenn sie kurz geführt wurden, sind die Eiweissstoffe, welche zur sog. G l u t i n t r ü b u n g Veranlassung geben. Deshalb empfiehlt sich, Malze dieser Art auf der Tenne möglichst lang zu führen. — Eine Gerste, die (auf Trockensubstanz berechnet) 11,26 Proc. Eiweissstoffe enthielt, lieferte bei der alten Arbeitsweise ein Malz von 11,04 Proc. Eiweissstoffen, bei der neuen Methode ein solches mit 9,52 Proc. Eiweisskörpern. Der Unterschied in der Menge dieser Stoffe beträgt demnach 1,42 Proc. Während der Keimung auf der Tenne ging von der ursprünglichen Substanz des Gerstenkorns im ersten Falle blos etwa 0,25 Proc., im zweiten Falle jedoch gingen mehr als 1,5 Proc. Eiweissstoffe verloren. Bei dem Malze nach der alten Arbeitsweise sieht man, dass sehr viel Eiweiss in Lösung übergeht, welches nur unbedeutend coagulirt. Auf 100 Th. Extract, welches in der Praxis allein maassgebend ist, entfallen 5,26 Proc. lösliche Eiweisskörper, von welchen durch Kochen blos 0,26 Proc. zum Gerinnen gebracht werden, so dass in den Bierwürzen volle 5 Th. Eiweissstoffe auf 100 Th. Extract gerechnet in Lösung bleiben. — Im Malze nach neuerer Methode entfallen auf 100 Th. Extract nur 2,6 Th. lösliche, von denen 0,85 Proc. coagulirbar sind, also nur nahezu $^1/_3$ der Menge, wie beim ersten Malze. — Die Untersuchung von nahezu 100 Malzproben, die in Brauereien anlässlich verschiedener Betriebsstörungen genommen wurden, ergab, dass eine Würze schon eine bedenkliche Zusammensetzung hat, wenn darin auf 100 Th. Extract mehr als 4,5 Proc. Eiweisskörper entfallen. Derartige Würzen gähren langsam, vergähren stark, wobei die Hefe bald degenerirt, und die stark vergohrenen Biere leicht der Glutintrübung unterliegen. — Das Aufschliessen auf der Tenne bedeutet nicht blos eine bessere Auflösung, eine bessere Vorbereitung der Stärke für die künftige diastatische Thätigkeit, sondern auch

eine Beseitigung der überschüssigen Eiweissstoffe, welche, wenn sie nicht im Malze bleiben, nicht immer durch eine vollkommene Abdarrung wieder unlöslich und damit unschädlich werden.

Malz auf der Tenne. E. Prior (B. Brauer. 1895, 146) empfiehlt das Verfahren von Cerny (J. 1894, 898) als bewährt.

Mehlige und glasige Körner des Malzes untersuchte E. Prior (B. Brauer. 1895, 2). Der Wassergehalt war gleich; auf Trockensubstanz berechnet ergab sich:

Extractausbeute	76,15 Proc.	70,29 Proc.
Fermentativvermögen	16,73	18,02
Stickstoffsubstanzen	11,48 Proc.	11,51 Proc.
davon gehen in die Würze . .	2,82 „	2,28 „
durch Kochen werden gefällt .	0,74 „	0,68 „
bleiben in Lösung	2,07 „	1,60 „
Verzuckerungsdauer	45 Minuten	mehr als 60 Minuten
Abläuterung der Würze . . .	rasch	rasch
Beschaffenheit der Würze . .	schwach opalisirend	opalisirend
Bruch der Würze beim Kochen	ziemlich gut	schlecht
Farbe der Würze	0,8	0,4

Das Schwelken des Malzes empfiehlt Windisch (W. Brauer. 1895, 1205). Die Schwelke gehört in jeden geordneten Mälzereibetrieb, sie ist das nöthige Mittelglied zwischen Tenne und Darre. Das Wesen und die eigenartige Wirkung der Schwelke besteht darin, dass das Malz bei dünner Lagerung in seinem Wachsthum unterbrochen wird, es hört also die Keimung und damit die Athmung auf; nicht aber hört auf die Wirkung der Diastase. Diese, die während des Keimprocesses gebildet und im Malzkeim angehäuft wurde, setzt ihre Arbeit fort und löst auf der Schwelke die letzten harten, noch nicht aufgelösten Theile auf. Ein geschwelktes Malz hat unter allen Umständen eine bessere Auflösung als ein nicht geschwelktes. Die harten Spitzen des Malzes, die man in sonst ganz tadellosen Proben antrifft, kann man am besten durch ein richtiges Schwelken des Malzes vermeiden. Der Einwand, dass man das Grünmalz auch auf der oberen Horde schwelken könne, ist nicht stichhaltig; ein richtiges Schwelken erfordert mehr Zeit, als auf der oberen Horde zu Gebote steht und muss bei viel niedrigeren Temperaturen anlaufen, als sie auf der oberen Horde angebracht sind. Ausserdem liegt das Malz auf der oberen Horde zu dick. Die Möglichkeit der Erzeugung von hartem oder glasigem Malze wird durch gutes, d. h. möglichst langes Schwelken bei niedriger Temperatur sehr verringert. Die Auflösung des Malzes ist so vorzüglich und der Wassergehalt des Malzes ein so niedriger, dass auch bei nicht ganz vorsichtigem Darren Glasmalzbildung ausgeschlossen ist.

Die beim Mälzen und Darren gebildeten Säuren bestimmte E. Prior (B. Brauer. 1895, 181). Die Säurewerthe sind in cc $^1/_{10}$-Normalsäure bez. auf 100 g Trockensubstanz ausgedrückt:

	Taubergerste								
	Gerste	Geweichte Gerste	Grünmalz				Schwelkmalz	Malz 50°	Darrmalz
			2. Tag	4. Tag	6. Tag	8. Tag			
Gesammtsäure	42,79	43,83	45,73	62,24	66,73	66,48	82,31	82,55	80,85
Flüchtige Säuren . . .	7,52	4,35	5,45	5,03	5,09	4,63	4,24	5,19	4,38
Fixe organische Säuren .	6,65	12,07	7,63	6,41	9,51	7,71	9,38	10,38	9,78
Primäres Phosphat . . .	32,67	30,13	34,20	53,32	51,94	56,80	73,24	69,04	69,78
Diesem entspr. Menge P_2O_5	0,232	0,214	0,260	0,379	0,369	0,403	0,520	0,490	0,495
Gesammt-P_2O_5 quant. best.	0,968	0,898	0,882	1,038	0,923	0,941	0,993	0,898	0,889

Derselbe (das. S. 217) bestimmte die beim Maischen des Malzes und Kochen der Würze gebildeten Säuren:

	Gesammtsäure	Flüchtige org. Säuren	fixe org. Säuren	Primäres Phosphat
100 g Malz I (Wassergehalt 3,03 Proc.) verbrauchten cc $^1/_{10}$-Normallauge .	70,5	6,0	13,5	54,0
Würze I aus 100 g Malz	74,2	6,0	13,3	56,7
100 g Malz II (Wassergehalt 4,48 Proc.)	65,0	5,5	11,5	49,5
Würze II aus 100 g Malz	66,5	5,5	11,5	53,5
Auf 100 Th. Malztrockensubstanz berechnet:				
Malz I	72,8	6,2	13,9	55,7
Würze I	76,5	6,2	13,7	58,5
Malz II	68,0	5,8	12,0	51,8
Würze II	69,6	5,8	12,0	56,0

Betriebs-Maischen und Würzen.

	Extract	Auf je 100 cc klare Maische bez. Würze treffen cc $^1/_{10}$-Normallauge				Auf je 100 Th. Würzeextract treffen cc $^1/_{10}$-Normallauge			
	Proc.	Gesammtsäure	Flüchtige org. Säuren	Fixe org. Säuren	Primäre Phosphate	Gesammtsäure	Flüchtige org. Säuren	Fixe org. Säuren	Primäre Phosphate
1. Maische nach dem Einmaischen und Zubrühen auf 28° R.	3,18	8,10	0,55	1,40	6,65	251,6	17,1	43,5	206,5
2. Maische nach dem Zusatz der gekochten I. Dickmaische 39° R.	6,32	11,50	0,70	1,95	9,30	177,5	10,8	30,1	143,5
3. Maische nach dem Zusatz der gekochten II. Dickmaische 51° R.	10,10	9,70	0,55	1,15	8,25	92,3	5,2	10,9	78,5
4. Abgeläuterte Hauptwürze .	11,31	14,50	0,85	2,05	11,85	122,6	7,2	17,3	100,2
5. Nachguss erstes Drittel .	11,19	10,20	—		—	87,2	—	—	—
6. Nachguss zweites Drittel .	3,25	2,50	0,23	0,50	1,94	76,0	7,1	15,2	59,0
7. Nachguss letztes Drittel .	1,50	0,75	—	—	—	43,0	—	—	—
8. Gekochte u. gehopfte Würze	12,69	18,10	1,55	2,75	13,30	135,6	11,6	20,6	99,6

Aus den Versuchen folgt: 1) Beim Maischen, so lange die Temperatur innerhalb der für die Entwickelung der Säurebakterien günstigen Grenzen liegt, findet eine erhebliche Bildung organischer Säuren im Maischbottich statt, welche z. Th. Kalk und Magnesia des Wassers binden, z. Th. vorhandene Phosphate in primäre überführen. — 2) Beim Kochen der Dickmaischen, der Lautermaische und der gehopften Würzen tritt eine Säurezunahme ein, welche durch Umsetzung der sauren Phosphate mit den vorhandenen Kalk- bez. Magnesiasalzen der gebildeten organischen Säuren, sowie durch Concentration der Maischen und Würzen bewirkt wird. — 3) Bei gewissen Temperaturen kann eine Abnahme der Acidität der Maische stattfinden, welche z. Th. durch Umsetzung von vorhandenen Calcium- bez. Magnesiumphosphaten mit freien organischen Säuren, z. Th. durch Verflüchtigung organischer Säuren beim Maischekochen veranlasst ist. In letzterem Falle kann die Abnahme der Acidität im Maischbottich grösser, als die durch das Kochen der Dickmaische stattfindende, durch Umsetzung von primärem Phosphat mit den gebildeten Kalk- und Magnesiumsalzen erfolgte Zunahme sein. — 4) Eine Zunahme erfährt die Acidität der Würze ausser durch die unter 2) erwähnten Umstände beim Hopfenkochen auch durch Hinzutritt der in dem Hopfen enthaltenen Säuren. — 5) Bildung organischer Säuren in der gehopften und gekochten Würze findet auf dem Kühlschiff, auch bei längerem Verweilen der Würze unter günstigen Verhältnissen, nicht statt.

Das Vorkommen eines glycasischen Enzymes im Malze untersuchte E. Kröber (Z. Brauw. 1895, 325). Er verwendete drei Malzsorten, ein helles, ein mittelfarbiges und ein dunkles Malz. Mit jeder Sorte wurden wiederum vier Versuche ausgeführt.

1. 50 g Malz wurden fein geschrotet, mit 200 g Wasser bei 45° eingemaischt, ½ Stunde bei dieser Temperatur gehalten, darauf die Temperatur in jeder Minute um 1° gesteigert, so dass nach 25 Minuten die Abmaischtemperatur von 70° erreicht ist, bei dieser Temperatur bis zum Verschwinden der Jodreaction gehalten und der Becherinhalt rasch aufgekocht. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt auf 450 g aufgefüllt (50 g Malz, 400 g Wasser) und filtrirt.

2. 50 g Malz fein geschrotet, mit 200 g Wasser von 55° 1 Stunde lang bei dieser Temperatur digerirt, nach dem raschen Abkühlen zu 450 g aufgefüllt, filtrirt.

3. 50 g Malz fein geschrotet, mit 200 g Wasser von 70° 1 Stunde lang bei dieser Temperatur digerirt, rasch abgekühlt, zu 450 g aufgefüllt, filtrirt.

4. 50 g Malz fein geschrotet, mit 200 g Wasser von 15° 1 Stunde lang digerirt, zu 450 g aufgefüllt, filtrirt. — Von diesem Filtrat 4 wurden dann je 100 cc 1 Stunde lang auf 55° bezw. 70° erwärmt und nach dem Abkühlen wieder auf 100 cc gebracht.

Nach jedem Versuch wurden sofort Reduction und Osazonprobe ausgeführt. Zu letzterer wurden je 20 cc des klaren Filtrates verwendet.

Die Osazonprobe lieferte in jedem Fall Glucosazon. In den bei 15° bereiteten Malzauszügen (Versuch 4) liess sich nur Glucosazon, kein Maltosazon, nachweisen, ein Beweis, dass im Malz keine nennenswerthe Menge von Maltose vorhanden ist und auch beim Digeriren mit Wasser von 15° nicht oder nur in minimalen Mengen gebildet wird.

Wahrscheinlich werden entstehende geringe Maltosemengen durch die Glycase des Malzes sofort in Dextrose übergeführt.

Malzsorte	Maisch-temperatur	Maischdauer	Saccharometer-grade Balling	Reducirender Zucker für 100 cc Würze berechnet als Maltose	Reducirender Zucker für 100 cc Würze berechnet als Dextrose	Dextrosazon für 20 cc Würze	Daraus berechnete Dextrose für 100 cc Würze
				g	g	g	g
	45°	gewöhnliches Maischverfahren	8,1	5,380		0,177	0,835
	55°	1 Stunde	6,1	4,728		0,220	1,038
hell	70°	dgl.	7,8	4,800		0,138	0,651
		1 Stunde				0,142	0,670
	15°	dgl. Filtrat 1 Std. bei 55°	2,45	1,177	0,687	0,146	0,689
		dgl. Filtrat 1 Std. bei 70°				1,144	0,679
	45°	gewöhnliches Maischverfahren	8,6	5,140		0,152	0,717
	55°	1 Stunde	6,3	3,896		0,178	0,840
mittel	70°	dgl.	8,2	4,624		0,125	0,590
		1 Stunde				0,124	0,585
	15°	dgl. Filtrat 1 Std. bei 55°	2,3	0,819	0,483	0,124	0,585
		dgl. Filtrat 1 Std. bei 70°				0,128	0,604
	45°	gewöhnliches Maischverfahren	8,2	4,688		0,103	0,486
	55°	1 Stunde	6,1	3,792		0,110	0,519
dunkel	70°	dgl.	8,1	4,292		0,087	0,410
		1 Stunde				0,094	0,443
	15°	dgl. Filtrat 1 Std. bei 55°	2,1	0,650	0,383	0,095	0,448
		dgl. Filtrat 1 Std. bei 70°				0,094	0,443

Als Glucosazon bildende Zucker kommen für die bei 15° hergestellten wässerigen Malzauszüge nur Saccharose, Lävulose und Dextrose in Betracht. Die Anwesenheit von Saccharose im Malz ist ausser allem Zweifel, da dieselbe wiederholt krystallinisch aus Malz erhalten ist. Ebenso ist es mit der Dextrose, nicht so sicher hingegen mit der Lävulose, doch haben die Untersuchungen mit ziemlicher Gewissheit auf die Anwesenheit von Lävulose schliessen lassen. Bei der Berechnung der Dextrose aus dem Osazon ergab sich nämlich in etwa der Hälfte der Fälle mehr Dextrose als aus der Reduction berechnet (selbst unter der Annahme, dass sämmtliche reducirende Substanz Dextrose sei, was bekanntlich gar nicht der Fall ist). — Die Versuche führten zu folgenden Schlüssen: 1. Im Malz findet sich an vorgebildeten Kohlehydraten neben Dextrose und Saccharose wahrscheinlich auch Lävulose, aber keine Maltose. — 2. Die absoluten und relativen Mengen Dextrose und Saccharose (sowie auch Lävulose) sind sehr variabel. — 3. In Malzauszügen (bei 15° und 55° bereitet) ist kein Saccharose invertirendes Ferment gefunden worden. — 4. Im Malz ist ein glycasisches Ferment vorhanden, dessen Wirkung bei etwa 55° am energischsten zu

sein scheint. — 5. Durch das Darren wird ein Theil des im Grünmalze vorhandenen reducirenden Zuckers in weniger stark reducirende Producte übergeführt, und zwar um so mehr, je höher abgedarrt wurde.

Diastase wird nach R. Green (Centr. Bakt. 1895, 293) durch Sonnenlicht zerstört; der in den Gerstenspelzen enthaltene Farbstoff übt eine schützende Wirkung aus.

Mährische Gerste vermälzte sich diesen Winter gut, wie E. Wachsmann (Z. Bierbr. 1895, 159) angibt. In Haniowitz gelangt die Gerste in den Weichstock, wo selbe bei einer Wassertemperatur von 10° 85 bis 90 Stunden weicht, und ist in dieser Zeit vollkommen quellreif. Der Nasshaufen wird 16 bis 18 cm hoch gelegt und alle 12 Stunden gewiddert. Am 4. Tage fängt die Gerste zu spitzen an, wird dünner gelegt und sodann als Junghaufen alle 6 bis 8 Stunden nach Schweiss gewiddert. Vor dem ersten Greifen wird, wenn nöthig, nachgespritzt. Der Althaufen bleibt 24 Stunden ungewiddert liegen. Das fertige Grünmalz hat gesunden Geruch, ist schimmelfrei und bleiben höchstens 2 Proc. der Körner zurück. Am 10. Tag ist das Malz vollkommen gelöst und gelangt sodann auf die Darre. Aufgetragen wird: a) Pilsener Malz 18 cm hoch, gedarrt bei 62°, in der Luft gemessen. Gewendet wird auf der unteren Horde stündlich, auf der oberen in je 2 Stunden. Von der oberen Horde kommt das Malz vollkommen trocken auf die untere; b) Münchener Malz wird 26 cm hoch aufgetragen, gedarrt bei 81°, in der Luft gemessen = 100° im Malze. Hier kommt das Malz mit einem Feuchtigkeitsgehalte von 13 Proc. auf die untere Horde. Das Malz ist sehr mürbe, von gefälligem Aeussern und hat angenehmen Geruch. Nach den gemäss den Wiener Vereinbarungen vorgenommenen Analysen erzielte Verfasser folgende Resultate nach 14tägiger Ablagerung des Malzes:

Pilsener Malz:

Wassergehalt	4,9
Trockensubstanz	95,1
Extract im Malz	73,64
„ in der Trockensubstanz	77,43
Maltose „ „ „	55,35
Nichtmaltose	22,08
Maltose zu Nichtmaltose	1:0,39
Verzuckerungszeit	15′
Bruch der Würze	schön
Geruch „ „	roh
Filtration der Würze	sehr rasch
Beschaffenheit der Würze	feurig
Farbengrad	0,2

Unter 100 Körnern sind:

	Proc.
weiss, mehlig	98
hart	1
halbhart	1

Der Blattkeim ist entwickelt bis:

1/2	2/3	3/4	5/6
6	24	52	18

Münchener Malz:

Wassergehalt	3,2
Trockensubstanz	96,8
Extract im Malz	73,07
„ in der Trockensubstanz	75,49
Maltose „ „ „	50,81
Nichtmaltose	24,68
Maltose zu Nichtmaltose	1:0,48
Verzuckerungszeit	30'
Bruch der Würze	schön
Geruch „ „	hoch aromatisch
Filtration der Würze	sehr rasch
Beschaffenheit der Würze	sehr feurig
Farbengrad	1,8

Unter 100 Körnern sind:

	Proc.
weiss, mehlig (schwach gelbstichig)	91
gelbstichig	4
halbhart	2
hart	2
glasig	1

Der Blattkeim ist entwickelt bis:

1/2	2/3	3/4	5/6
2	36	48	14

Hopfen. Hopfen besprechen botanisch Holzner und Lermer (Z. Brauw. 1895, 83); — Hopfenbau und Hopfenbeurtheilung bespricht O. Reinke (W. Brauer. 1895, 713 u. 829).

Hopfendarre. Nach Andrlik & Hueber (D.R.P.Nr. 79050) wird der Hopfen bei gelinder Hitze so weit gedarrt, bis die Schuppen trocken sind; hierauf wird das Darren mit künstlich angefeuchteter Luft fortgesetzt und schliesslich, nachdem man eventuell den so behandelten Hopfen in einem anderen Raum 2 bis 3 Stunden bei Lufttemperatur liegen gelassen hat, in üblicher Weise zu Ende geführt.

Hopfendarre. Nach H. Held (D.R.P. Nr. 83 901) bestreichen die entweichenden Gase kegel- oder pyramidenförmig gestaltete Berieselungselemente, welche übereinander, und zwar abwechselnd mit den Spitzen und den Grundflächen einander zugekehrt, innerhalb eines Schachtes angeordnet sind, während die zur Absorption der Gase dienende Flüssigkeit in entgegengesetzter Richtung, also von oben nach unten über die Einsätze herabrieselt.

Zum Auslaugen von Hopfen ist nach C. A. Neubecker (D.R.P.Nr. 81 035) der mit Hopfen gefüllte Cylinder *a* (Fig. 152 u. 153 S. 892) oben und unten durch Siebe *c* bez. *d* geschlossen und wird in einen zweiten Cylinder *b* eingesetzt; der äussere Cylinder *b* wird durch einen Deckel *e* verschlossen. Die Auslaugeflüssigkeit tritt durch Rohr *h* in den unter den Cylindern *a* und *b* befindlichen doppelwandigen Kessel *i*, wird dort auf gewünschte Temperatur erwärmt, tritt dann durch das Sieb *d* in den Cylinder und durchdringt in continuirlichem Strom den Hopfen. Die Cylinder *a* und *b* sind durch die Führungsringe *m n* bez. *l p* gegen einander abgedichtet, von denen die letzteren jedoch mit Aussparungen

versehen sind, so dass die Auslaugeflüssigkeit gleichzeitig auch in den Raum zwischen *a* und *b* tritt, nachdem die Luft aus jenem Raum herausgelassen ist. Um den Behälter *a* entleeren und die zwischen den Cylindern *a* und *b* befindliche Flüssigkeit entfernen zu können, kann das Sieb *d* mittels excentrisch angeordneter Zahnradsegmente *w* um seine Achse gedreht und gleichzeitig der Behälter *a* gehoben werden. — In einer Ausführungsform dieses Apparates ist der innere Cylinder *a* gegen den Kessel *i* abgedichtet und am obersten Theil durchlocht. Es tritt alsdann die Auslaugeflüssigkeit zwischen die Wandungen der beiden Cylinder *a* und *b*, steigt dort in die Höhe, tritt am oberen Theil durch die Durchlochungen in den Cylinder *a*, durchdringt den Hopfen von oben nach unten, und tritt dann durch ein in den Cylinder *a* eingesetztes, oben und unten durchlochtes Rohr aus.

Fig. 152.

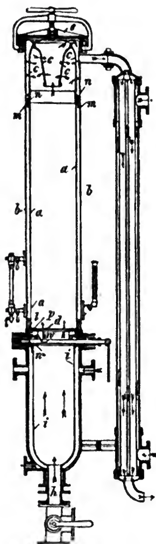
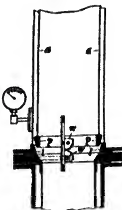
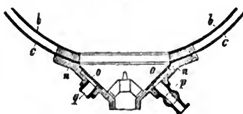


Fig. 153.



Die vollständige Auslaugung des Hopfens geschieht nach E. Heinemann (D. R. P. Nr. 83 044) mit Hilfe eines zwischen Läuterbottich und Würzepfanne eingeschalteten Kochapparates nach theilweiser Auslaugung durch etwa 10 bis 15 Proc. Extract haltender Würze, mittels des extractarmen, bez. etwa $^1/_2$ bis 2 Proc. Extract haltenden Nachguss, welcher continuirlich durch den Kochapparat geleitet wird. — Hopfenseiher mit Pressvorrichtung von G. Schacke (D. R. P. Nr. 82 899).

Fig. 154.



Hopfenextractionsapparat von R. Dietsche (D. R. P. Nr. 80 410). Zwischen dem Dampfheizungsboden *bc* (Fig. 154) und dem Entleerungshahn des Hopfenkessels ist ein Zwischenstück *n* eingeschaltet, welches mit einem durchlöcherten Abläuterungsconus *o* und den Stutzen *q* und *p* versehen ist. Das Hopfenextract wird durch den Conus *o* filtrirt, und durch *p* abgezogen. Nach nochmaligem Auskochen des Hopfens wird letzterer durch den Entleerungshahn abgelassen und alsdann Druckwasser durch *q* eingeführt. Dieses Druckwasser spritzt durch die Löcher des Conus ein, reinigt den Apparat und kühlt ihn.

Hopfendarren. Nach H. Kämmerer (B. Brauer. 1895, 3) wird in den Nürnberger Darren auf je 100 k Hopfen 1 k Schwefel als

Schwefligsäure verwendet. Die Untersuchung eines so behandelten Hopfens ergab:

	Gew.-Proc. an Schwefeldioxyd		
	I	II	Mittel
I. Probe, unmittelbar nach dem Schwefeln der Darre entnommen, sogleich luftdicht verpackt und sofort untersucht	0,476	0,490	0,483
II. Probe desselben Hopfens, nachdem derselbe während einer Nacht auf der Darre gelegen, sofort untersucht	0,286	0,290	0,288
III. Probe desselben Hopfens, vier Wochen nach dem Schwefeln in gewöhnlicher Packung gelagert und dann untersucht	0,146	0,134	1,140

Im 11jährigen Durchschnitt wurden in Nürnberg jährlich 82 000 hk Hopfen geschwefelt, entsprechend einer Verbrennung von 810 hk Schwefel.

Chemische Bestandtheile des Lupulins. H. Seyffert und R. v. Antropoff (Z. Brauw. 1896, 1) prüften die Angaben von Lermer (1863), Lintner und Bungener (J. 1891, 996) und Seyffert (J. 1892, 855); sie gelangen zu folgenden Schlüssen: 1. Bungener's Hopfenbittersäure und die aus dem Petroläther sowohl, als aus dem Aethylätherextracte (nach der Fällung der α-Körper mit Bleiacetat) gewonnenen β-Hopfenbittersäuren sind identisch. — 2. α- und β-Säure erleiden bei der Behandlung ihrer ätherischen Lösungen mit Kalilauge, abgesehen von geringer Verharzung, keine Zersetzung. — 3. Lermer's Bittersäure kann nicht identisch sein mit der α-Bittersäure. — 4. Ausser den beiden bekannten α- und β-Hopfenbittersäuren war kein dritter krystallisirender Körper nachweisbar, der den Namen einer Hopfenbittersäure verdiente. Der im γ-Harze gefundene gelbe, krystallisirbare Körper scheint zwar auch den Charakter einer schwachen Säure zu besitzen (wurde auch von uns provisorisch als γ-Säure bezeichnet), gehört aber allem Anscheine nach in eine ganz andere Klasse von Körpern. — 5. Die Hopfenharze sind in fortschreitender Zersetzung begriffene Stoffgemenge; unter den Zersetzungsproducten scheinen auch Hayduck's Harzmodificationen aufzutreten. — 6. Eine quantitative Bestimmung der α- und β-Körper lässt sich am sichersten durch Erschöpfung des Hopfens mit Aetyläther und darauffolgende Extraction des Destillationsrückstandes mit Petroläther erzielen.

Hopfenöl untersuchte A. Chapman (J. Soc. 1895, 54 u. 780). Durch Destillation unter 50 bis 60 mm Druck wurden 3 Fractionen gewonnen: ein unter 50 mm bei 86 bis 89°, unter gewöhnlichem Druck grösstentheils zwischen 166 und 171° siedendes Gemisch zweier Kohlenwasserstoffe, $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}$. Der letztere Kohlenwasserstoff wird als Tetrahydrocymol angesprochen. Ein derartiges Gemisch von $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}$ haben Andres und Andréeff auch im russischen Pfefferminzöl aufgefunden; sie betrachten $C_{10}H_{18}$ als ein Menthen oder ein Naphtylen. In der 2. Fraction, Sdp. etwa 150°, wird Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, vermuthet. Die 3. Fraction, welche fast $^2/_3$ des Ganzen ausmacht, ist

ein Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, Sdp. 166 bis 170° unter 60 mm Druck, welches Humulen genannt wird.

Trimethylamin und Selbsterhitzung des Hopfens. Nach J. Behrens (Z. Brauw. 1895, 223) enthält frischer Hopfen kein Trimethylamin; die Bildung desselben, sowie die Selbsterhitzung des Hopfens wird durch Bacterium lupuliperda verursacht. Derselbe kommt auf jedem Hopfen vor, eine Entwickelung desselben wird sich aber erst einstellen, wenn die Membranen des nicht genügend getrockneten oder wieder feucht gewordenen Hopfens, der eine hygroskopische Masse vorstellt, von einer gewissen Menge Wasser durchtränkt sind. Je nachdem die Vegetation längere oder kürzere Zeit dauern konnte und mehr oder weniger üppig war, wobei die Höhe der damit verbundenen Erwärmung auch noch von anderen Umständen, z. B. Art der Packung u. s. w. abhängig ist, wird mehr oder weniger Trimethylamin gebildet. In den meisten Fällen dürfte, da die Hopfenballen auf dem Lager stets auf Selbsterwärmung untersucht werden und eine etwa anfangende Temperatursteigerung sofort durch die geeigneten Maassregeln gestört wird, die Thätigkeit des B. lupuliperda nicht so weit gehen, dass freies Trimethylamin gebildet wird; die zuerst entstehenden Mengen von Aminbasen werden durch die im Hopfen vorhandenen Säuren (Apfel- und Citronensäure), von denen ein Theil im freien Zustand ist, noch gebunden werden. Als Quellen der durch den Bacillus entstehenden Aminbasen kommen die Stickstoffverbindungen des Hopfens in Betracht, als solche des Trimethylamins Eiweissstoffe und Cholin, als solche des Ammoniaks ausser den ersteren das im Hopfen vorhandene Asparagin. Als Kohlenstoffquellen kommen vor allem die apfelsauren und citronensauren Salze des Hopfens in Betracht, daneben die Glucose. Auf diesen Zuckergehalt dürfte auch die von Personne und Ossipow als Hopfenbestandtheil nachgewiesene Buttersäure zurückzuführen sein. Der Gerbstoff des Hopfens scheint durch das Bacterium nicht verändert zu werden.

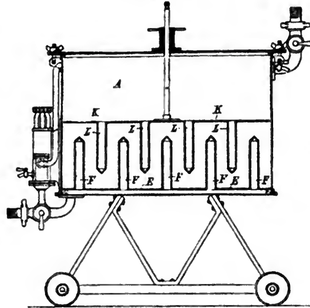
Bierherstellung. Maisch- und Läuterbottich von Keppler & Wagner (D. R. P. Nr. 82 350). — Die Läuterungsvorrichtung von A. Schegg (D. R. P. Nr. 82 234) besteht aus drei übereinander angeordneten Sieben, deren oberstes am feinsten gelocht ist. — Bei der Abläuterungsvorrichtung von M. Pollak (D. R. P. Nr. 79 313) ist unter dem Läuterboden in der Auslassöffnung ein besonderes Rohr angebracht.

Läuterapparat von P. Bender (D. R. P. Nr. 79 323) besteht aus einem Gefäss *A* (Fig. 155), in welchem sich ein mit gelochten, nach oben gerichteten Absaugestutzen *F* versehener gelochter Einsatzboden *E* und eine darüberhängende, senkrecht verschiebbare, gelochte Scheibe *K* befindet, die mit gleichgeformten, aber nach unten gerichteten Einlaufstutzen *L* versehen ist.

Ununterbrochenes Brauverfahren. G. de Geyter (D. R. P. Nr. 82 343) verwendet eine Reihe von hintereinander aufgestellten Bottichen, durch welche das in einem besonderen Mischapparat

allmählich mit Wasser vermengte Malz unter stetig und langsam fortschreitender Bewegung und allmählicher Temperatursteigerung successive durchgeführt wird. Das erste Gefäss, welches zum allmählichen Vermischen des Malzes mit Wasser dient, ist ganz nach der Art der bekannten Vormaischbottiche construirt: ein kleiner liegender Cylinder, welcher mit an horizontaler Welle befestigten, etwas schräg zu letzterer gestellten Rührschaufeln und mit Wasserzufuhrvorrichtung versehen ist. Das zweite Gefäss, welchem der Name „Vormaischbottich“ beigelegt wird, stellt einen tiefen Wannenbottich dar, welcher an horizontaler Welle zwei den ganzen Querschnitt des Gefässes einnehmende Transportschnecken trägt. In diesem Bottich soll während des ganz langsamen Durchbewegens des Wasser-Malzgemisches eine Lösung der Malzdiastase und eine theilweise Peptonisirung der Eiweisskörper stattfinden, und zwar geschieht dies bei einer Temperatur, welche 40° (32° R.) nicht überschreiten darf. Durch die Schnecken wird die Maische ununterbrochen dem dritten Gefäss, dem eigentlichen „Verzuckerungs-Bottich“ zugeführt. Es ist dies ein langgestreckter Cylinder, der mit Doppelmantel, Rührwerk und der ganzen Länge nach mit Zuleitungsröhren für kaltes und heisses Wasser versehen ist. Während die Maische in diesem Cylinder langsam von einem Ende zum andern mittels der etwas schräg zur Achse stehenden Rührschaufeln befördert wird, erfolgt ihre allmähliche Erwärmung, zuerst auf 50 bis 60°, dann bis 72° durch directe Zugabe von heissem Wasser an verschiedenen Stellen des Gefässes. Die verzuckerte Maische kommt schliesslich in das letzte Gefäss zur „Beendigung der Verzuckerung“. Dieses Gefäss ist dem oben mit „Vormaischbottich“ bezeichneten der Construction nach ganz ähnlich. Mit dieser Einrichtung wird nach der Infusionsmethode gemaischt. Soll nach der Decoctionsmethode gearbeitet werden, so wird das Verzuckerungsgefäss in zwei gleichartige Behälter getheilt. Ein Theil der Maische durchwandert alsdann den einen, der andere Theil den anderen Behälter, wobei die Temperatur der einen Maischehälfte auf 100° gebracht wird, während man die Maische im zweiten Gefäss so hoch erhitzt, dass bei Vereinigung beider Maischetheile die gewünschte Endverzuckerungstemperatur erzielt wird.

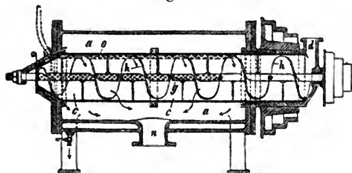
Fig. 155.



Gewinnung von Bierwürze im ununterbrochenen Betriebe. Nach V. Lapp (D. R. P. Nr. 82077) sind in dem mit

Dampfmantel versehenen Gehäuse *a* (Fig. 156) eine Siebtrommel *c* und innerhalb letzterer eine Schnecke *h* drehbar angeordnet. Die Drehung der Trommel und der Schnecke erfolgt in entgegengesetztem Sinne. Die Welle *g* der Schnecke *h* ist hohl und bis zu $^2/_3$ ihrer Länge mit Spritzlöchern versehen, die aber erst an jener Stelle des Apparates beginnen, wo die Würze aus der eingeführten Maische bereits durch den Siebmantel *c* abgelassen ist. Die Maische wird durch das Rohr *d* der Siebtrommel *c* in ununterbrochenem Betrieb zugeführt; in dem vorderen Theil der Trommel wird die Würze von den Trebern abgelassen und darauf die Treberreste bei stetiger Fortführung über die Siebflächen der Trommel *c* durch die aus den Spitzlöchern der hohlen Welle *g* zugeführten Wasserstrahlen ausgespült. Das Auswaschwasser fliesst ebenso wie die abgelassene Würze beständig in das Gehäuse *a* und von da durch Rohr *n* ab, während die Treber unter Auspressen aus der Siebtrommel herausbefördert werden. Nahe dem Mantel des Cylinders *c* ist ein zweites gelochtes Rohr *o* angebracht, durch welches Wasser auf die nach aussen geschobenen Treber gespritzt und zugleich die Sieblöcher des Cylinders *c* reingehalten werden können.

Fig. 156.



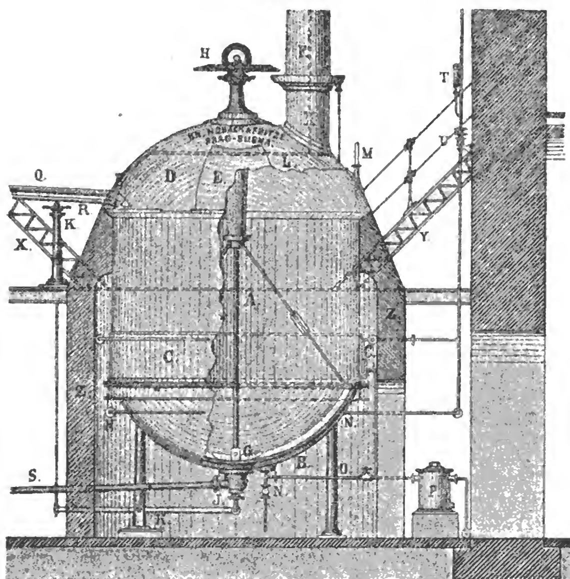
Vorrichtung zum Kochen oder Kühlen der Würze von H. Stockheim (D. R. P. Nr. 79 266); — Rührbottich mit Wegräumschaufeln von Gebr. Dietsche (D. R. P. Nr. 79 901).

Dampf-Braupfanne mit ringförmigem Doppelboden von F. G. Rühmkorff & Cp. (D. R. P. Nr. 79 581). Zur Vergrösserung der Heizfläche erhält der Doppelboden an Dampfbraupfannen in der Mitte eine Einschnürung, so dass er ringförmig gestaltet ist. Die Dampfzuleitung zu diesem ringförmigen Doppelboden erfolgt bei grösseren Braupfannen mittels eines ringförmig oder sternförmig ausgebildeten Rohres, um den Heizdampf gleichmässig zu vertheilen.

Maischverfahren zur Herstellung von isomaltose- und dextrinreicher Würze von H. Sallmann (D. R. P. Nr. 83 443). Eine Würze, welche reich an Isomaltose und Dextrin ist, wird hergestellt, indem man einen kleinen Theil einer Maische, bez. der Hauptmaische, unter rascher Ueberschreitung der Maischtemperaturen zum Kochen bringt, darauf einen anderen Theil der Hauptmaische der kleineren Maische zufliessen lässt, bis ihre Temperatur auf 75 bis 70° gefallen ist, die Wirkung der Diastase in der kleinen Maische durch Aufkochen rasch unterbricht und schliesslich die aus dieser Maische gewonnene Würze mit der gekochten Würze der Hauptmaische vereinigt.

Dampfkochung im Vergleich zu directer Feuerung untersuchte E. Jalowetz (M. Brauer. Hft. 6) in der Pilsenetzer Brauerei. Die von Noback & Fritze gelieferte Dampfpfanne dient zum Kochen der Maische und der Würze eines Gebräues von 100 hl. Sie ist cylindrisch mit halbkugelförmigem Boden *B* (Fig. 157) und halbrunder Dunsthaube *D*. Der Inhalt, bis zum Bord gerechnet, beträgt 170 hl. Sie besitzt zwei

Fig. 157.



getrennte Heizräume, und zwar einen halbkugelförmigen Doppelboden *B* von 9,8 qm und oberhalb desselben einen doppelwandigen Dampfmantel *C* von 3,6 qm Heizfläche. Für den Dampfeintritt in die Heizräume sind je drei Dampfeinströmungsrohre *N* angebracht, die mit dem Dampfreducirventil *U* so in Verbindung gesetzt sind, dass in dem Doppelboden oder in dem cylindrischen Mantel der Kesseldampf mit entsprechend reducirtem Drucke zum Kochen der Maischen und Würzen verwendet werden kann. Der innere Pfannenboden besteht aus Kupfer, der äussere Boden sowie die Wandung der Pfanne sind aus Stahlblech hergestellt, während der mit schiebbaren Thüren *E* versehene Dunst-

dom *D* aus Eisenblech gefertigt ist. Auf der Dunsthaube ruht ein Lager, in welchem das durch die Transmission *H* angetriebene Rührwerk *G* aufgehängt ist. Ein Dunstabzugrohr *F*, Thermometer *M*, Wasserspritzrohr *L*, Condenswasserabläufe *O* mit Wassertopf *P* und Manometer *T* vervollständigen die Einrichtung. Der Zulauf der Maische erfolgt durch das Rohr *Q*, jener der Würze durch *R*, der Ablauf durch das Ventil *J*, welches durch das Handrad *K* geöffnet oder geschlossen werden kann. Die Pfanne ruht auf Säulen und ist nach aussen mit einer Isolirungsmauer *Z* umgeben. Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass die Anordnung und Ausführung dieser Anlage sich als vollkommen zweckentsprechend und exact erwiesen hat. Das zu dem Versuchsgebräu benutzte Malz hatte folgende Zusammensetzung:

Wasser	6,28 Proc.
Extract	78,49
Maltose	49,76

Auf Trockensubstanz berechnet:

Extract	76,28 Proc.
Maltose	53,09
Maltose zu Nichtmaltose .	1:0,44
Verzuckerungszeit 25 Minuten.	

Die Analyse der Laboratoriumswürze ergab folgendes Resultat für 100 cc:

Saccharose	0,56 g
Dextrose	0,26
Maltose (bez. Maltose, Isomaltose und reducirendes Dextrin als Maltose berechnet) .	5,48
Dextrin	1,13
Eiweissstoffe	0,98
[α] j . 3,86 (spec. Drehungsvermögen) . . .	122,60

Bei beiden Versuchen mit directer Feuerung und mit Dampfkochung wurde das gleiche Malz verwendet.

Directe Feuerung. Das Sudwerk besteht aus je einem Maisch- und Läuterbottich und aus je einer Maisch- und Würzepfanne. Der Sud beträgt 75 hl und die Malzschrotmenge 1500 k für eine Würze von 12,4° Blg.; Maischwassermenge 66 hl.

Einmaischen und Zubrühen 37 Minuten 20° R.

I. Dickmaische:	In 15 Minuten	auf	40° R.
	„ 20 „	„	40 bis 58 „
	„ 10 „	„	58 bis 80 „
	„ 30 „	bei	80 „
	„ 8 „		43 „
II. Dickmaische:	In 82 Minuten	auf	80° R.
	„ 30 „	bei	80 „
	„ 10 „		52 „
III. Maische:	In 15 Minuten	auf	80° R.
	„ 30 „	bei	80 „
Abgemaischt	in 25 „		62 „

Abläutern, Aufhacken, ein Nachguss, Hopfensud 325 Minuten. —

Dampfpfanne:

Sud	. . . .	100 hl
Malzschrot	. . . .	2010 g
Maischwasser	. .	82 hl

Einmaischen und Zubrühen 33 Minuten 20° R.

I. Dickmaische:	In 17 Minuten	auf	40° R.	
	„ 20 „	„	40 bis 45 „	
	„ 20 „	„	45 bis 80 „	
	„ 30 „	bei	80 „	
	„ 22 „		43 „	
II. Dickmaische:	In 22 Minuten	auf	80° R.	
	„ 30 „	bei	80 „	
	„ 18 „		52 „	
III. Maische:	In 18 Minuten	auf	80° R.	
	„ 25 „	bei	80 „	
Abgemaischt	in 30 „		62 „	

Abläutern, Aufhacken, ein Nachguss, Hopfensud 326 Minuten.
Die Zeitdauer eines Sudes beträgt bei der

Feuerpfanne	9 Stunden	47 Minuten
Dampfpfanne	10 „	11 „

Die Maischmethode war beim Sudwerk mit directer Feuerung gegeben und musste der Maisch- und Sudprocess der Dampfpfanne dem alten Sudwerk angepasst werden, um ein vollständig gleiches Product zu erhalten. Zu Beginn der Dampfkochung wurde wie beim alten Sudwerke gearbeitet, das Resultat war jedoch kein vollständig befriedigendes, indem der Vergährungsgrad des Dampfbieres bei Verwendung der gleichen Materialien niedriger, der Geschmack voller und die Farbe dunkler war. Es gelang jedoch nach einigen Aenderungen ein Bier zu erzeugen, das sich in keiner Weise, weder in den äusseren Eigenschaften, dem Geschmacke, noch in der Zusammensetzung von den mit directem Feuer erzeugten Bieren unterschied. Bezüglich des Maischens wurde die angegebene Arbeitsweise eingehalten. Beim Erhitzen und Kochen der Maische und Würze wurde die Erfahrung gemacht, dass sowohl die Dampftemperatur als auch die Grösse der Heizfläche nicht ohne Einfluss auf den Biercharakter sind. Der Umstand, dass beide Factoren bei dieser Anlage nach Bedarf regulirt werden können, ist als ein wesentlicher Vortheil anzuführen. Gegenwärtig wird der Doppelmantel allein oder gemeinsam mit dem Cylinder geheizt und Dampf von 1,5 Atm. Ueberdruck verwendet. Im Folgenden sind die Resultate von zwei Parallelversuchen angegeben:

I. Versuch vom 4. Januar 1894.
Zusammensetzung[1]) der Würze:

	Dampfsud	Feuersud
Saccharose	0,77 g	0,73 g
Dextrose	0,39	0,39
Maltose	7,07	7,14
Dextrin	2,25	2,15
Stickstoff	0,53	0,57

1) Saccharose nach der Clerget'schen Methode bestimmt. Dextrose, Maltose und Dextrin sind ermittelt aus der Drehung und Reduction nach Abzug der Drehung und Reduction eines aus dem Malze gewonnenen Kaltwasserauszuges. Diese Methode hat sich sehr gut bewährt und wird dieselbe später beschrieben.

Die Zusammensetzung der beiden Würzen ist die gleiche und der Verlauf der Hauptgährung in der folgenden Tabelle veranschaulicht:

Januar 1894	Dampfsud			Feuersud		
	Temperatur ° R.	Saccharometeranzeige	Bemerkung	Temperatur ° R.	Saccharometeranzeige	Bemerkung
4	4	12,44	8 Uhr Abends angestellt	4	12,46	10 Uhr Abends angestellt
5	—	—	—	—	—	—
6	4,8	11,8	Kräusen nach 36 Stunden	4,6	11,8	Kräusen nach 36 Stunden
7	5	11	—	4,8	11,2	—
8	5,6	10,3	—	5,4	10,4	—
9	6,4	8,6	Braunkräusen	6,2	8,7	Braunkräusen
10	7,2	7,3	—	7,1	7,5	—
11	6,6	6,8	Niederkräusen	6,6	6,7	—
12	6,2	6,5	—	6,2	6,4	—
13	5,4	6,2	—	5,4	6,1	—
14	4,8	6	—	4,6	6	—
15	4,2	5,8	—	4,2	5,9	—
16	4	5,8	—	4	5,8	—
17	4	5,8	Bruch schön und feurig	4	5,8	Bruch schön und feurig

Irgendwelche Abweichungen in den Gährungserscheinungen konnten nicht beobachtet werden. Das gesammte Gährungsbild war das nämliche, und die Untersuchung des Bieres ergab keinerlei Unterschiede, wie nachfolgende Tabelle zeigt:

	Dampfbier		Feuerbier	
	untersucht am 20. Januar	untersucht am 9. März	untersucht am 20. Januar	untersucht am 9. März
Dichte bei 17,5°	1,0221	1,0173	1,0218	1,0172
Scheinbarer Extract	5,525	4,325	5,450	4,300
Alkohol	2,984	3,408	2,984	3,400
Extract	6,780	5,775	6,706	5,780
Maltose	3,000	2,139	2,960	2,100
Dextrin	2,216	2,160	2,260	2,170
Specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]$ j . 3,86	121,3	120,9	123,3	120,2
Concentration der Stammwürze	12,44	12,38	12,37	12,36
Wirklicher Vergährungsgrad	45,49	53,35	45,78	53,24
Scheinbarer Vergährungsgrad	55,58	65 09	55,81	65,21

Die Biere kamen nach einer Lagerzeit von 3 Monaten gleichzeitig zum Ausstoss. Die Biere hatten folgende Zusammensetzung:

	Dampfbier 18. April 1894	Feuerbier 18. April 1894
Dichte bei 17,5°	1,01724	1,0172
Scheinbarer Extractgehalt	4,310	4,308
Alkohol	3,450	3,430
Extract	5,750	5,750
Maltose	2,067	2,060
Dextrin	2,160	2,170
Specifisches Drehungsvermögen	119,3	121,6
Concentration der Stammwürze	12,42	12,39
Wirklicher Vergährungsgrad	53,70	53,59
Scheinbarer Vergährungsgrad	65,29	65,30

Die Haltbarkeit der Biere war entsprechend und für beide gleich. Vergleichende Kostproben wurden vielfach und mit demselben Erfolge wie beispielsweise im Berliner Vereinslaboratorium angestellt. Die Zunge ist ein äusserst empfindliches Reagens, jedoch trifft ihr Urtheil am besten zu, wenn unbeeinflusst und ohne äussere Veranlassung. Aus diesem Grunde ist es sehr erfreulich, dass das „Dampfbier" seit Monaten neben dem „Feuerbier" getrunken wird, ohne die geringste Klage über die Geschmacksveränderung zu hören.

Um festzustellen, dass nicht nur die in der Haupt- und Nachgährung vergohrene Substanz, sondern auch der unvergohrene, kupferreducirende Theil bei beiden Bieren derselbe ist, werden Gährversuche mit Frohberg-Hefe beim Jungbier und bei dem reifen Bier vorgenommen. In 100 cc des Dampfbieres sind enthalten, und zwar im Jungbier:

	Vor der Gährung	Nach der Gährung
Maltose	3,067 g	0,797 g
Dextrin	2,265	2,160

Im fertigen Biere:

	Vor der Gährung	Nach der Gährung
Maltose	2,103 g	0,855 g
Dextrin	2,198	2,120

Beim Feuerbier liegen die Verhältnisse wie folgt:

Jungbier:	Vor der Gährung	Nach der Gährung
Maltose	3,024 g	0,795 g
Dextrin	2,310	2,160

Reifes Bier:	Vor der Gährung	Nach der Gährung
Maltose	2,100 g	0,844 g
Dextrin	2,210	2,120

Ueber die durch Frohberg-Hefe vergohrene Substanz geben die nachstehenden Werthe des Drehungs- und Reductionsvermögens einigen Aufschluss:

Jungbier	$\alpha = 17{,}132°$;	$Cu = 3{,}465$ g
Mit Frohberg-Hefe vergohren	$\alpha_1 = 10{,}580°$;	$Cu_1 = 0{,}901$
Differenz	$\alpha - \alpha_1 = 6{,}552°$;	$Cu - Cu_1 = 2{,}564$

Berechnet man diese Differenzen auf Maltose und Isomaltose, so erhält man:

Maltose berechnet:

aus der Drehung . . 2,4195 g
" " Reduction . 2,269

oder

Isomaltose berechnet:

aus der Drehung . . 2,4195 g
" " Reduction . 2,836

Die Differenzwerthe stimmen somit weder für Maltose noch für Isomaltose, und es ist anzunehmen, dass beide Kohlehydrate in diesem Falle zur Gährung gelangten, und zwar ungefähr 69 Proc. Maltose und 31 Proc. Isomaltose.

Die Gährproben wurden bei beiden Bieren in den verschiedensten Gährstadien ausgeführt; das Resultat war bei beiden Proben stets das gleiche. So wurde beispielsweise das Bier nach zweimonatlicher Lagerzeit mit Frohberg-Hefe vergohren, und es war die für diese Hefe vergährbare Substanz wie folgt zusammengesetzt: etwa 75 Proc. Isomaltose und 25 Proc. Maltose. Während der Nachgährung war also Maltose und Isomaltose vergohren, was übrigens aus den Werthen von α und Cu für das Jungbier und für das zwei Monate alte Bier deutlich hervorgeht:

Jungbier . . . . $\alpha = 17{,}132^{\circ}$; Cu $= 3{,}465$ g
Bier nach zweimonatlicher Lagerzeit $\alpha_1 = 14{,}464^{\circ}$; $Cu_1 = 2{,}4584$ g

Es ist $\alpha - \alpha_1 = 2{,}668^{\circ}$; $Cu - Cu_1 = 1{,}0066$ g, woraus hervorgehen würde, dass in der Nachgährung Maltose und Isomaltose in fast gleicher Menge zur Nachgährung dienten. Ueber die durch Frohberg-Hefe unvergährbare, kupferreducirende Substanz kann bis jetzt keine bestimmte Ansicht ausgesprochen werden, doch sind die analytischen Daten bei beiden Bieren die gleichen.

Dampfpfanne. Nach Goslich (W. Brauer. 1895, 295) ist in der Brauerei von J. Bötzow in Berlin eine Dampfmaischpfanne von Lipps im Betriebe. Die Dampfheizflächen bestehen in zwei runden Röhren, die ähnlich wie am Dampfkessel der Länge nach in die vierkantige Pfanne hineingesteckt sind. Ausserdem ist unter dem muldenförmig abgeschrägten Boden noch eine dritte schmale Heizkammer angesetzt. Der Dampf vertheilt sich vor der Pfanne in drei Theile und tritt durch lange Röhren, die in den Heizröhren und in der Bodenheizkammer liegen und seitlich durchlocht sind, hinein. Die Anlage bewährt sich.

Sudwerk mit Dampfkochung der Brauerei Königstadt bewährt sich nach Goslich (W. Brauer. 1895, 268).

Geringe Ausbeuten im Sudhause in Kleinbetrieben besprechen W. Windisch (W. Brauer. 1895, 265 u. 341) und Th. Langer (Z. Bierbr. 1895, 277).

Die Gefahren, welche schlecht verzuckerte Würzen bringen, fasst L. Aubry (W. Brauer. 1895, 161) in folgenden Sätzen zusammen: 1. Reine Culturhefe ist die beste Gewähr für haltbare Biere selbst dann, wenn die ursprüngliche Beschaffenheit der Würze keine ganz normale war in Beziehung der aus der Malzstärke in Lösung übergegangenen Kohlehydrate (Stärkeumwandlungsproducte). — 2. Stärkehaltige (erythrodextrinhaltige) Biere, welche ausser Culturhefe keine fremden Gährungserreger enthalten, können eine ganz gute Haltbarkeit besitzen. — 3. Sind neben der Culturhefe fremde Gährungserreger und gleichzeitig Stärke oder Erythrodextrin in einem Biere vorhanden, so ist

die Haltbarkeit sehr schlecht, und die fremden Gährungserreger unterdrücken gewöhnlich rasch die gute Hefe. — 4. Stärketrübungen treten unter normalen Verhältnissen der Bierlagerung nicht so leicht auf, dagegen erscheinen sie bei Temperaturschwankungen (starke Abkühlung der Keller). Was stärkehaltige Biere trübt, das ist die höhere Disposition zur Entwickelung der Krankheitsfermente im Biere (deren rasche Vermehrung die Trübung veranlasst). — 5. Wenn es demnach schon richtig ist, den Maischprocess derart zu leiten, dass die Stärke vollkommen in Maltose (Isomaltose) und mit Jod nicht färbendes Dextrin übergeführt wird, so ergibt sich andererseits aus obigen Versuchen auch die Nothwendigkeit, die Reinheit der Hefe anzustreben, wodurch die durch schlecht verzuckerte Würzen drohenden Störungen zum Theil vermieden werden können.

Dampfbraupfanne in Vaihingen erforderte nach Th. Ganzenmüller (W. Brauer. 1895, 163) folgende Brennstoffmengen (Ruhrkohle):

A. Maischkochen.

I. Mit Feuer. Eingemaischt wurden 2700 k Malz mit kaltem Wasser unter gleichzeitigem Zupumpen von heissem Wasser aus dem Sudhausvorwärmer, welcher von den abziehenden Heizgasen der Braupfannen bestrichen wird. Das Wasser fliesst diesem Vorwärmer aus einem anderen zu, dessen Erwärmung durch den Abdampf der Betriebsmaschinen erfolgt. Alle $6^1/_2$ Stunden beginnt ein Sud, so dass zum Anheizen der 1. Dickmaische die Glut des vorhergehenden Sudes benutzt werden kann.

Die Maischpfanne hat

$$R = 0{,}9 \times 1{,}2 = 1{,}08 \text{ qm Rostfläche,}$$
$$H = 15{,}8 \text{ qm Heizfläche.}$$

Es treffen auf je 100 k Malzschüttung:

	1. Dickmaische	2. Dickmaische	Lautermaische
Menge in hl	1,78	2,11	3,15
Kochdauer in Minuten . .	40	37	30
Kohlenverbrauch in k . .	5,93	5,74	5,37

Zum Maischkochen wurden auf je 100 k Schüttung 17,04 k Ruhr-Steinkohle verbraucht.

II. Mit Dampf. Der Dampf wurde einem Kessel entnommen, dessen Heizfläche H = 85 qm und dessen Ueberdruck 7 Atm. war.

Bei einem 12stündigen Versuch ergab sich, dass in 1 Stunde D = 1325 k Speisewasser von 62° mit B = 133,8 k Ruhr-Steinkohle verdampft wurden. (Das Speisewasser wurde mit einem Apparat der Maschinenfabrik Esslingen gemessen.)

Die Verdampfungsziffer ist $V = \frac{D}{B} = \frac{1325}{133{,}8} = 9{,}93$, d. h. mit 1 k Steinkohle wurden 9,93 k Speisewasser verdampft.

Auf 1 qm Heizfläche treffen stündlich:

$$\frac{D}{H} = \frac{1325}{85} = 15{,}6 \text{ k Dampf,}$$
$$\frac{B}{H} = \frac{133{,}8}{85} = 1{,}58 \text{ k Steinkohle.}$$

Die Beanspruchung des Kessels ist gering.

Eingemaischt wurden 1000 k Malz in gleicher Weise wie bei der Feuerkochung, in einer kupfernen Dampfbraupfanne, ausgeführt von Ziemann in Feuerbach bei Stuttgart.

Auf je 100 k Malzschüttung treffen:

	1. Dickmaische	2. Dickmaische	Lautermaische
Menge in hl	1,6	1,7	2,15
Kochdauer in Minuten	38	40	30
Dampfverbrauch in k: Anwärmen	24	17	13
Dampfverbrauch in k: Kochen	14	10,8	12,3
Entsprechender Kohlenverbrauch in k	3,83	2,81	2,56

Zum Maischen wurden auf je 100 k Schüttung 9,2 k Ruhr-Steinkohle verbraucht.

Würde man die Ersparniss an Brennmaterial bei der Dampfkochung zu 17,04 — 9,20 = 7,84 k oder 46,0 Proc. angeben, so würde dies falsch sein, da bei den Vergleichssuden ungleiche Maischmengen angewärmt wurden.

Nimmt man bei der Dampfkochung die gleichen Maischmengen an wie bei der Feuerkochung, so erhält man nach den angegebenen Zahlen für je 100 k Schüttung als Dampfverbrauch

$$\left(24\frac{1{,}78}{1{,}6}+14\right)+\left(17\frac{2{,}11}{1{,}7}+10{,}8\right)+\left(13\frac{3{,}15}{2{,}15}+12{,}3\right)$$
$$= 40{,}7 + 31{,}9 + 31{,}3 = 103{,}9\text{ k},$$

was einem Kohlenverbrauch im Dampfkessel von 4,11 + 3,22 + 3,16 = 10,49 k entspricht.

Bei der gleichen Arbeitsweise würde die Brennmaterialersparniss beim Maischkochen mit Dampf für je 100 k Schüttung betragen:

17,04 — 10,49 = 6,55 k Ruhr-Steinkohle oder 38,4 Proc.

B. Würzekochen.

I. Mit Feuer. Die Würzepfanne hat

R = 1,15 × 1,25 = 1,44 qm Rostfläche,
H = 22,6 qm Heizfläche.

Auf je 100 k Schüttung treffen 15,93 k Ruhr-Steinkohle, und zwar wurden 5,82 hl Würze erzeugt und 0,63 hl davon eingedampft.

II. Mit Dampf.

Auf je 100 k Schüttung treffen 111,5 k Dampf, entsprechend $\frac{111{,}5}{9{,}93} = 11{,}25$ k Kohlenverbrauch im Dampfkessel, und zwar wurden 5,80 hl Würze erzeugt und 0,65 hl eingedampft.

Um 1 hl Würze, welche mit 66° in die Pfanne lief, bis zum Sieden zu erhitzen, waren 7,5 k Dampf nöthig, um 1 hl zu verdampfen, 105 k Dampf.

Wären bei der Dampfkochung die gleichen Verhältnisse vorhanden gewesen, so hätte man 5,80 . 7,5 + 0,63 . 105 = 109,6 k Dampf, entsprechend 11,05 k Kohle, nöthig gehabt.

Bei der gleichen Arbeitsweise würde die Brennmaterialersparniss beim Würzekochen mit Dampf für je 100 k Schüttung betragen:

15,93 — 11,05 = 4,88 k Ruhr-Steinkohle oder 30,6 Proc.

Für je 100 k Malz war der Kohlenverbrauch für 1 Sud (ohne Wasserkochen)

1. Feuerpfanne	.	32,97 k Ruhrkohle
2. Dampfpfanne	.	21,54 „ „
Ersparniss		11,43 k oder 34,8 Proc.

Eisenhaltiges Wasser beim Würzekochen. Nach Versuchen von A. Kukla (Z. Oesterr. Brauer. 1895, 263) kann von einer directen Färbung der Würze durch Einwirkung des Eisenoxyds beim Hopfenkochen nicht die Rede sein. Im Gegentheil, je grösser die Menge des Eisenoxydes, desto mehr entfärbt sich die Würze, offenbar deshalb,

weil mehr Eiweissstoffe aus der Lösung ausgeschieden werden. Das gefällte, in Wasser unlösliche Eisentannat kommt also in der Bierwürze nicht zur Geltung, und es ist zu verwundern, wie in den Kreisen der Praktiker die Ansicht allgemeine Verbreitung finden konnte, dass die Würze durch den Einfluss des Eisens gefärbt werde. Es mag dies wohl darin seinen Grund haben, dass das unlösliche, bläulich schwarze Eisentannat in den Würzen mechanisch zerstreut war, besonders in solchen, die reich an Dextrinen sind und denen nicht Zeit genug zum Absitzen des Trubes gelassen wurde, wie dies bei Galläpfeltinten der Fall ist, in welchen der Niederschlag des Eisentannates mittels Gummi oder Dextrin mechanisch in der Lösung schwebend erhalten wird.

Brauwasser. E. Ehrich (das. 1895, 3) stellt folgende Anforderungen: 1. Das Wasser muss geruchlos sein. 2. Organismen, welche Bier zerstören, machen das Wasser für die Kellerwirthschaft unbrauchbar. Fehlen solche, so kann das Wasser noch benutzt werden, selbst wenn es Organismen, welche Würze zerstören, beträchtlichere Mengen organischer Stoffe, etwas Ammoniak und salpetrige Säure enthält. — 3. Gyps ist selbst in grösseren Mengen (bis zu 50 g im hl) erwünscht. — 4. Bittersalz und Glaubersalz vermindern schon in einer Menge von etwa 40 g im hl die Bekömmlichkeit des Bieres. — 5. Kochsalz kann in Mengen von 50 g und mehr im hl bei diastasearmen Malzen Störungen beim Maischprocesse hervorrufen. Bei guten Malzen werden selbst grössere Kochsalzmengen nicht schädlich, doch nimmt das Bier bei 186 g Kochsalz im hl einen Salzgeschmack an. — 6. Kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia sind selbst in beträchtlichen Mengen bei der Darstellung dunkler Biere nicht schädlich. Bei der Darstellung von Pilsener Bier soll nach Langer ihre Menge nicht grösser sein, als 5 bis 6° Härte entsprechen. — 7. Soda kann, wenn kohlensaure Erdalkalien fehlen, selbst bei der Darstellung von Pilsener Bier in einer Menge von 15 bis 20 g im hl auftreten, ohne die Farbe zu schädigen. Bei Gegenwart der zulässigen Menge kohlensaurer Erdalkalien darf dagegen Soda nicht vorhanden sein. Handelt es sich um die Darstellung von dunkelfarbigen Bieren, so kann Soda in einer Menge bis zu 30 bis 35 g im hl noch als zulässig gelten, wiewohl schon durch diese Menge die Klärung des Bieres erschwert wird. — 8. Salpetersäure darf in sonst reinem Wasser in einer Menge bis zu 4 g im hl geduldet werden. — 9. Grösserer Gehalt an Eisensalzen ist stets unerwünscht.

Extraction des Darrmalzes. K. Kusserow (W. Brauer. 1895, 1007) findet, dass das feuchtere Malz eine blankere und schneller filtrirende Würze lieferte, aber weniger Extract, auf Trockensubstanz berechnet, ergab, gegenüber dem trockenen Malz.

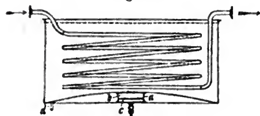
Wassergehalt des Malzes	Extract auf Trockensubstanz berechnet
3,3 Proc.	74,0 Proc.
6,7	73,1
10,4	72,0

Da es nun einerseits wünschenswerth ist, gut läuternde Würzen zu bekommen, andererseits aber der grosse Extractverlust bei Anwendung feuchten Malzes den Brauereien grossen Schaden zufügen kann, so wurden Maischversuche mit Feinschrot aus einem Malz mit hohem Wassergehalt gemacht. Die Würzen filtrirten blank und schnell ab, während dies, wie jeder Brauer weiss, bei Feinschrot aus trockenem Malz nicht der Fall ist. Dabei erzielte er natürlich höhere Ausbeuten als wie bei Grobschrot. Schliesslich ging er dazu über, das Darrmalz erst in einen Grünmalz ähnlichen Zustand durch vorheriges Einweichen zu bringen. Mit wenig Wasser wurde dasselbe dann in einer Reibschale zu einem feinen Brei zerrieben. Zu diesem Zweck wird das Malz am besten erst grob zerbrochen, worauf das Wasser begierig aufgenommen wird und das Zerreiben viel leichter zu bewerkstelligen ist. Ein Pilsener Malz mit 8 Proc. Wasser, wie gewöhnlich grob geschroten, ein andermal eingeweicht, zerrieben und dann gemaischt, gab folgende Extracte:

Geschroten	Eingeweicht und zerrieben
76,9 Proc.	79,0 Proc.

Setz- und Klärbottich für Bierwürze zum Ersatz des Kühlschiffes. Nach J. Schröder (D. R. P. Nr. 78 781) ist an dem mit einer Kühlschlange versehenen Setz- und Klärbottich ein nach innen gewölbter Boden angebracht, in dessen Mitte ein mit zwei Sieben *b* und *c* (Fig. 158) ausgerüsteter Filtrirapparat *a* befestigt ist. Der Biertrub sammelt sich beim Abkühlen der Bierwürze an der tiefsten Stelle des Bottichs und wird durch den Stutzen *d* abgelassen, während die Würze durch das Filter *a* noch vollständiger geklärt wird.

Fig. 158.



Würzekühlung und Lüftung. A. Zeidler (W. Brauer. 1895, 115) zeigt, dass die Art der Lüftung und Kühlung der Würze in den Kühlbottichen einen grossen Einfluss auf den Sauerstoffgehalt sowohl, wie auf das Absetzen des Gelägers der Würze ausübt. Ferner, dass die Art der Lüftung und Kühlung der Würze, das Kühlschiff mit einbegriffen, jedoch weder auf den Endvergährungsgrad der Biere, noch auf die Klärung, Geschmack, Schaumhaltigkeit und Haltbarkeit von Einfluss ist. Unter diesen Umständen ist somit die Abschaffung der Kühlschiffe eine richtige Maassnahme und ein unbedingter Fortschritt.

Bereitung blasser Biere bespricht E. Leyser (D. Bierbr. 1895, 337) unter Mitverwendung von Reis und Mais.

Verwendung höherer Anstelltemperatur zur Einleitung der Untergährung empfiehlt R. Wahl (Amer. Brew. 1895; Z. Bierbr. 1895, 1212); — Choudounsky (Böhm. Bier. 1895, 571) wärmere Gährführung.

Schaumfilter für Bier von M. Grünwald (D. R. P. Nr. 78 756).

S a r c i n a k r a n k h e i t. A. R e i c h a r d und A. R i e h l (Z. Brauw. 1895, 301) zeigen, dass eine Stellhefe, welche auf 1000 Hefezellen 8 bis 10 Pediokokken zeigt, im Stande ist, auch bei sonst tadelloser Behandlung des lagernden Bieres, eine Sarcina-Erkrankung desselben hervorzurufen, und dies um so eher, je mehr die angestellte Würze in Folge mangelhafter Verzuckerung zur Erkrankung disponirt ist. Die Bedeutung der Stellhefe als Infectionsherd für die Brauerei ist bekannt. Allgemeine Reinlichkeit im Betriebe, verbunden mit wissenschaftlicher Controle, halten auch das gefährliche Ueberhandnehmen der Sarcinen zurück, wenngleich diese selbst nur sehr schwer gänzlich ausrottbar sein dürften. Trotzdem ist daran zu erinnern, dass man sich besonders davor zu hüten habe, die Stellhefe in feuchtem Zustande mehrere Tage, und sei es auch im Eiskasten, aufzubewahren.

G e g e n d a s A u f t r e t e n s c h a l e r, t r ü b e r B i e r e i m H o c h s o m m e r empfiehlt O. R e i n k e (W. Brauer. 1895, 849) peinlichste Reinlichkeit im Kühlhause, Gähr- und Lagerkeller, Schutz der Würzen vor Staub, Ab- und Eiswässern, schnelles Zeuggeben, Verwendung guten Malzes (nicht hohen Säuregehalts), zweckmässige Hopfenverarbeitung (gute Qualität und genügende Quantität), Anwendung filtrirten Wassers im Keller bei mangelhaftem Wasser, nicht zu häufiges und recht sauberes Spähnen, wenn man trotz Filter ohne Spähnen nicht auszukommen glaubt, sowie Prüfung der Hefen. Gefährlich haben sich in diesem Sommer oft erwiesen: Verwendung von im Frühling zu hoch aufgetragenen und die Nacht hindurch nicht gewendeten Malzes, dem zu Folge zu hoher Maltosegehalt in den Würzen und zu hohe Bottichvergährung bei geringer Nachgährung, Anwendung von nicht filtrirtem Oberflächenwasser (offenes Quellwasser) für den Keller, verfehlte Aufstellung der Bierkühler, ungenügende Reinigung der Wasserreserven auf Malzböden, der Kellerwände bei stark inficirtem Teicheise.

F o r m a l d e h y d wird von W i n d i s c h (W. Brauer. 1895, 344 u. 910) zum Desinficiren der Bierkeller empfohlen (vgl. S. 601).

S t i c k s t o f f h a l t i g e B e s t a n d t h e i l e i n W ü r z e u n d B i e r bespricht C. A m t h o r (Forsch. u. Lebensm. Heft 6, Sonderabdr.). Destillirt man Bier und Bierwürze mit gebrannter Magnesia, so erhält man ein Destillat, in welchem durch N e s s l e r 's Reagens stets Ammoniak nachweisbar ist. Er konnte in 20 verschiedenen Bieren im Liter 0,0053 bis 0,0413 Ammoniak nachweisen. Erheblich mehr Ammoniak enthält die Bierwürze im Liter 0,0512 bis 0,0640. Während der Gährung verschwindet der grösste Theil desselben sehr rasch, wie folgende Versuche beweisen:

Würze vom 5. April 1889	im Liter NH_3	0,0540
„ nach Hefezugabe am 8. April 1889	„ „ „	0,0334
„ „ „ „ 12. „ „	„ „ „	0,0082
„ vom 16. Mai 1889	„ „ „	0,0613
„ „ 19. „ „	„ „ „	0,0512
„ „ 22. „ „	„ „ „	0,0199
Hauptgährung beendet 27. Mai 1889 . . .	„ „ „	0,0176
Bier vom 1. Juli 1889	„ „ „	0,0111

In der Gerste und im Malz muss Nucleïn vorhanden sein. Amthor behandelte fein geschrotene Gerste mit $^1/_2$proc. Natronlauge und filtrirte schnell in verdünnte Salzsäure. Den flockigen Niederschlag wusch er mit verdünnter Salzsäure, hierauf mit destillirtem Wasser, trocknete erst über Schwefelsäure, dann bei 100°. Phosphorgehalt 0,53 Proc. Biertreber reagiren sauer. Wäscht man dieselben mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction und erhitzt mit Wasser im Dampfkochtopf unter einem Druck von 3 Atm., so erhält man wieder eine stark saure Flüssigkeit. Beim Waschen des Filtrats entsteht eine saure oder neutrale, nicht alkalische Asche, die reich an Phosphorsäure ist. Zweifellos ist diese saure Reaction wenigstens theilweise auf die aus dem Nucleïn abgespaltene Phosphorsäure zurückzuführen, die auch in geringer Menge in der mit den Trebern gekochten Würze vorhanden sein muss und zwar im freien Zustand oder als saures Phosphat, welches letztere von Prior nachgewiesen wurde. Nach Kossel wird aus dem Nucleïn durch Erhitzen mit Wasser ausserdem Hypoxanthin abgespalten, dessen Anwesenheit in der Würze sich so ebenfalls leicht erklärt.

Stickstoffverbindungen in Bierwürzen vor und nach der Vergährung untersuchte Handtke (Brewer and Malt. 1895, 1148) unter Verwendung verschiedener Maischtemperaturen:

Maisch-temperatur	Ausgeschieden wurde			Es verbleiben im vergohrenen Biere
	durch Kochen und Hopfenzusatz	durch Gährung	insgesammt	
	Proc. Stickstoff	Proc. Stickstoff	Proc. Stickstoff	Proc. Stickstoff
18° R.	46,47	9,85	56,32	43,68
30° „	21,90	15,24	37,14	62,86
40° „	17,91	58,20	76,11	23,89
50° „	41,31	41,31	82,62	17,38
60° „	53,84	24,04	77,88	22,12

Untergähriges Bier während der Nachgährung. P. Lindner (W. Brauer. 1895, 477) findet, dass bei höherer Temperatur, Gegenwart von reichlich Sauerstoff, vermindertem Kohlensäuregehalt des Bieres die Hefe noch grosse Mengen Nahrung herauszuholen vermag, die unter den Bedingungen der Praxis dem Biertrinker aufgespart bleibt. Man vergegenwärtige sich nur: 10 000 Zellen werden in einem Tröpfchen noch erzeugt, das 1,5 mm lang und 0,5 mm breit angelegt ist.

Obergährige Biere bespricht kurz O. Reinke (W. Brauer. 1895, 789 u. 889).

Zur Herstellung diastatischer und alkoholischer Fermente, sowie von zur Aussaat bestimmten Pilzsporen aus Eurotium orycae, Aspergillus- und Mucor-Arten (Takakoji, Takamoto und Takamoyaschi) wird nach J. Takamine (D. R. P. Nr. 79 763) Kleie als Nährboden verwendet. Die Züchtung von gereiften Pilzsporen (Takamoyaschi) geschieht in der Weise, dass man zunächst die mit Wasser an-

gefeuchtete Kleie bei 100° dämpft, dieser gedämpften Masse 1 bis 5 Gewichtstheile einer schwach alkalisch gemachten Salzmischung aus Kalium-, Calcium-, Magnesiumsalzen, Phosphaten und Stickstoffsalzen zusetzt, dieses Gemisch nach dem Abkühlen auf etwa 20 bis 30° mit einer geringen Menge Pilzsporen innig mengt und dann die Entwickelung des Pilzes bei einer Temperatur von etwa 20 bis 30° vor sich gehen lässt, bis er zur vollständigen Reife gelangt ist (3 bis 6 Tage). Die auf solche Weise erhaltenen pulverförmigen Sporen können behufs Aufbewahrung und Erhöhung ihrer Vertheilbarkeit mit indifferenten, hygroskopischen, pulverförmigen Substanzen vermischt werden. — Das diastatische und alkoholische Ferment, welchem der Name Takakoji beigelegt wurde, wird in folgender Weise bereitet: Die Kleie wird mit Wasser angefeuchtet und gedämpft. Der auf etwa 20 bis 30° abgekühlten Masse setzt man eine geringe Menge Pilzsporen zu, lässt die Pilze bei einer Temperatur von 30 bis 45° rasch (30 bis 60 Stunden) und so weit sich entwickeln, dass sich an den aus den Sporen gesprossenen Härchen kleine Köpfe bilden, und unterbricht alsdann das Wachsthum der Pilze durch Wenden und Abkühlen der Masse auf etwa 20°. — Aus diesem so hergestellten Ferment (Takakoji) kann man durch Auslaugen mit kaltem Wasser ein Diastaseextract gewinnen, das nöthigenfalls im Vacuum eingedickt wird. — Das alkoholische Ferment (Takamoto) wird erhalten, indem man den Takakoji, nachdem man diesen Pilz gebotenen Falls von seinem Nährboden getrennt hat, in einer verzuckerten Maische bei etwa 20 bis 35° weiter entwickelt. — Mit Hilfe dieses Ferments (Takamoto) können starke alkoholische Flüssigkeiten in der Weise erzeugt werden, dass während der Vergährung entsprechende Mengen Stärke oder zuckerhaltige Materialien zugesetzt werden. Bei Anwendung von Stärke kann auch Takakoji oder Takakoji-Extract zugesetzt werden.

Zuckerbildung aus Reis durch Pilze bespricht Prinsen-Geerligs (Chemzg. 1895, 1805), — O. Kellner (das. S. 97) die Herstellung von Sake.

Kwass ist nach Kobert (Wiener klin. Rundsch. 1895, 5) das Nationalgetränk der Russen. Man giesst in ein 2 Wedro (24,59 *l*) haltendes Gefäss Wasser und bringt dasselbe zum Kochen. Hierzu bringt man 1 Pfd. russ. Gew. (0,41 k) Roggenmehl und 2 Pfd. (0,82 k) Roggenmalz. Besser ist es, Mehl und Malz klümpchenfrei mit Wasser für sich zu verrühren und dann erst mit einander zu mischen. Dann werden noch 0,82 k in Scheibchen geschnittenes, gut getrocknetes Roggenbrot (Schwarzbrot) zugegeben. Ist alles gut unter Umrühren durchgekocht, so lässt man die Mischung erkalten, um sie nach einiger Zeit mittels eines Siebes vom Bodensatz abzugiessen. Der Flüssigkeit setzt man 651 g Feinzucker und für 3 Kopeken in Kwass oder Wasser zerrührte Hefe zu, lässt eine Stunde stehen und füllt bei zeitweiligem Umrühren in starke Flaschen, in welche man je drei grosse Rosinen gegeben hat, verstopft mit gut ausgekochten Korken fest und lagert im Sommer im Eis-, im Winter in einem gewöhnlichen Keller. Nach zwei Tagen ist das beliebige

Zeit aufbewahrungsfähige Getränk fertig. Die chemische Zusammensetzung des Kwass ist je nach seinem Alter eine verschiedene, wie nachfolgende Analysen von Kwass zeigen:

Benennung der Kwassorten	Spec. Gewicht bei 17,5°	Spec. Gewicht nach Abdampfen des Alkohols bei 17,5°	Gehalt des Alkohols auf 100 Vol.	Kohlensäuregehalt auf 100 Gew.-Th.	Essigsäuregehalt auf 100 Gew.-Th.	Milchsäuregehalt auf 100 Gew.-Th.	Extractgehalt auf 100 Gew.-Th.
Soldaten-Kwass aus dem klin. Hospital	1,006	1,007	1,0	0,055	0,01	0,24	1,8
Idem aus den Artillerie-Kasernen	1,008	1,0093	1,2	0,06	0,082	0,34	2,8
Idem des Moskauer Regiments	1,009	1,0110	2,0	0,06	0,028	0,46	3,6
Bayerischer Kwass	1,010	1,012	2,0	0,13	0,02	0,24	3,6
Kwass aus dem Gastronomie-Magazin	1,0145	1,0167	2,0	0,145	0,038	0,48	5,2
Haus-Kwass	1,008	1,009	1,0	0,06	0,011	0,28	2,65

Die Vor- und Nachtheile des Abkühlens des grünen Bieres vor dem Einschlauchen in die Lagerfässer sind nach Will (Z. Brauw. 1895, 373): 1. Die Dauer der Hauptgährung wird hierdurch abgekürzt. — 2. Das Bier bleibt kohlensäurereicher und haltbarer. — 3. Es wird einer Erwärmung des Lagerkellers vorgebeugt und damit an Kühlung gespart. — 4. Dagegen wird durch das Abkühlen ein ungünstiger Einfluss auf die Hefe und damit auf die Haltbarkeit ausgeübt. — 5. Unter Umständen kann durch das plötzliche Abkühlen eine Eiweisstrübung im Bier hervorgerufen werden, durch welche die Klärung desselben ganz wesentlich beeinträchtigt wird. — 6. Die zwischen den Gährbottich und das Lagerfass beim Abkühlen einzuschaltenden Sammelbottiche und Kühlapparate bergen eine Infectionsgefahr für das Bier in sich.

Eiweisstrübungen im Biere. Nach O. Reinke (W. Brauer. 1895, 213) ist in der Praxis festzuhalten, bei stickstoffreichen Gersten deren Verwendung für zu pasteurisirende Biere, für lichte Biere zu umgehen, sonst aber denselben möglichst langes Gewächs auf der Tenne bei nicht zu niedrigen Temperaturen zu geben, dieselben auf der Darre etwas dicker aufzutragen, bei vorsichtiger Darrführung. Im Allgemeinen wird genügende und weder zu trockene noch zu feuchte Lagerung der Malze, Beachtung der peptonisirenden Maischtemperaturen von 50° (40° R.), genügendes Kochen dicker Dickmaischen, nicht zu starkes Anschwänzen, besonders bei stickstoffreichen Malzen und der Erzeugung feinster lichter Biere, sorgfältiger Schutz der Treber vor Erkalten auf 50°, bei der Nachwürzebereitung geboten sein. Zweckmässiges Kochen der gehopften Würze, Wahl des Hopfens bez. Gerbsäuregehaltes, heisse und kalte Lüftung der Würze, genügendes Erkalten auf 4°, vor dem Anstellen, Anwendung hochvergährender Hefe, genügendes Aufziehen und Lüften der Gährungen,

höheres Steigenlassen der Gährungen in der Temperatur, langsames Abkühlen auf 4° vor dem Schlauchen ist nicht zu versäumen. Aber auch der Zusammensetzung des Brauwassers bezüglich des Gehaltes an Alkalien, Chlorkalium, an Kochsalz, an Natrium und Kaliumsulfat, an Gyps (nicht über 30 g in hl), an Chlorcalcium- und Chlormagnesium ist bei Eiweisstrübungen der Biere Beachtung zu schenken.

Diasthrose. Seit einigen Monaten ist in französischen Blättern ein grosses Inserat auffällig, welches eine neue wichtige Entdeckung (?) für die Brauerei vom Dr. Jeanty-Vergnant, in der Form eines Präparates, Diasthrose genannt, den Brauern empfiehlt und ihnen verspricht, dass mit deren Anwendung ohne Anschaffung von kostspieligen Apparaten eine vollständige Extractausbeute erzielt werden könne, bei tadelloser Gährung würden vollmundige, haltbare und klare Biere gewonnen, Stärke- und Eiweisstrübungen wären vollständig ausgeschlossen, und dergl. mehr. Nach L. Aubry (Z. Brauw. 1895, 193) besteht das Mittel aus minderwerthigem Malzmehl.

Filter für Bier von H. Wegener (D. R. P. Nr. 81 170) und F. Jung (D. R. P. Nr. 80 733), und N. Immelen (D. R. P. Nr. 79 774).

Pasteurisiren von Fassbier. Nach Th. Barschall (D. R. P. Nr. 78 571) wird Fassbier aus einem unter Kohlensäuredruck stehenden Gebinde zuerst in ein mit Dampfschlange versehenes Pasteurisirgefäss, in welchem es einer Temperatur von 70° ausgesetzt wird, dann in ein Kühlgefäss, in welchem es wieder abgekühlt wird, und endlich in ein zweites, leeres, ebenfalls unter Kohlensäuredruck stehendes Gebinde durch die Differenz im Kohlensäuredruck, welcher im ersten Gebinde höher bemessen ist als im zweiten, übergeführt. Auf diese Weise wird ein Entweichen der im Bier enthaltenen Kohlensäure durch den Gegendruck der im zweiten Gebinde befindlichen Kohlensäure verhindert.

Pasteurisirapparate von C. Masuhr (D. R. P. Nr. 80 849) und Ortmann & Herbst (D. R. P. Nr. 82 470).

Pasteurisiren von Bier. van Laer (J. Brasseur 1895, 391) empfiehlt folgendes Verfahren: Untergährige Biere gelangen direct vom Fass oder vom Filter in den Sterilisator. Nach erfolgter Operation wird das Bier auf seine ursprüngliche Temperatur gebracht und auf Fässer oder Flaschen abgezogen. Obergährige Biere haben eine höhere Temperatur, und man muss dafür sorgen, dass sie mit einem Ueberschuss an Kohlensäure in den Apparat gelangen. Verf. schlägt folgende Arbeitsweise vor: 1. das Bier mit künstlicher Kohlensäure sättigen, 2. filtriren, 3. unter isobarometrischem Druck in den Sterilisator überfüllen, 4. pasteurisiren — abkühlen, 5. unter isobarometrischem Druck in Transportfässer oder Flaschen abziehen. Als besondere aseptische Vorschriftsmaassregel empfiehlt van Laer, die Leitungen, die das Bier nach erfolgter Sterilisation zu durchlaufen hat, mit Dampf zu sterilisiren.

Pasteurisirung von Bier bespricht E. W. Kuhn (J. Soc. 1894, 1133; W. Brauer. 1895, 124).

Aluminiumfass. Nach E. Voss und A. Dankhoff (D. R. P. Nr. 81 319) wird der innere Aluminiumbelag des Fasses in der Weise hergestellt, dass der Daubenform entsprechend geschnittene Blechstreifen mit ihren überstehenden Rändern zwischen den Dauben zusammengepresst werden. Die Böden werden mit einem Blechbelag versehen, welcher zusammen mit dem Belag der Dauben in die Kimmen gedrückt wird. Durch Verlöthung aller Fugen wird eine absolute Dichtung erreicht.

Pichmaschine von C. A. Hoz (D. R. P. Nr. 80 839) und C. Bernreuther (D. R. P. Nr. 81 325).

Brauerpech. Nach J. Brand (Z. Brauw. 1895, 137) waren von 123 untersuchten Pechen nur 6 reine Naturpeche, alle übrigen waren Gemische von Colophonium mit Oelen und Fetten.

Untersuchungsverfahren. Pilsener Biere untersuchte F. Schönfeld (W. Brauer. 1895, 1157). Darnach sind bei der Gegenüberstellung von echten Pilsener Bieren mit den norddeutschen Pilsener Bieren folgende Merkmale besonders hervorzuheben: 1. Das echte Pilsener Bier hat einen besonderen, ihm fast allein eigenen Hopfen-Hefengeschmack. — 2. Hat im Allgemeinen nicht die vermuthete Endvergährung. — 3. Kann deshalb nicht mit besonderem Rechte für Zuckerkranke empfohlen werden. — 4. Ist meist wenig blank, schlecht haltbar. — 5. Leidet häufig an Hefentrübung, manchmal an Bakterientrübung. — Die heimischen lichten Pilsener Biere erreichen, einige besondere Fälle ausgenommen: 1. Den Hopfengeschmack des echten Pilsener Bieres nicht ganz. — 2. Haben im Allgemeinen annähernd Endvergährung. — 3. Sind vorzüglich haltbar, glanzfein. — 4. Für Zuckerkranke empfehlenswerth.

Salvatorbier untersuchte A. Lang (Z. Brauw. 1895, 129):

Salvator der Zacherlbrauerei, nunmehr Gebrüder Schmederer, Actienbrauerei in München:

Jahrgang	Spec. Gewicht	In Proc. des Bieres			Stammwürze	Wirklicher Vergährungsgrad
		Extract	Alkohol	Proteïn	Proc.	
1878	1,0327	10,19	4,69	—	18,94	46,2
1879	1,0318	10,023	4,73	0,717	18,84	46,8
1880	1,02675	8,925	5,12	0,715	18,49	51,73
1881	1,0290	9,33	4,96	0,668	18,59	49,81
1882	1,0294	9,681	5,07	0,668	19,12	49,37
1883	1,0312	9,83	4,67	—	18,558	47,03
1884	1,0338	10,428	4,63	0,67	19,05	45,26
1885	1,0315	9,78	4,64	—	18,455	47,01
1886	1,0282	9,195	4,75	0,606	18,09	49,18
1887	1,0288	9,365	5,21	0,594	19,07	50,89
1888	1,0308	9,804	4,66	0,822	18,50	47,00

Jahrgang	Spec. Gewicht	In Proc. des Bieres			Stammwürze	Wirklicher Vergährungsgrad
		Extract	Alkohol	Proteïn	Proc.	
1889	1,0287	9,316	4,79	—	18,28	49,03
1890	1,0400	11,452	3,41	0,644	17,85	35,84
1891	1,03733	10,928	3,70	—	17,87	38,87
1892	1,03547	10,56	3,945	0,85	17,956	41,19
1893	1,0326	9,975	4,28	0,69	18,304	45,49
1894	1,03463	10,452	4,185	—	18,244	42,835
1895	1,03256	10,016	4,30	—	18,07	44,57
		Mittelzahl aus 18 Jahrgängen			18,404	46,005

Biere aus Nürnberger Brauereien (1 bis 17), Fürth und Umgebung (18 bis 24) untersuchte H. Kämmerer (Ber. der städt. Untersuchungsanst. f. 1894):

Fortlaufende Nummer	Bezeichnung der Brauerei	Spec. Gewicht	100 cc Bier enthielt in g						Vergährungsgrad	Extract auf 1 Th. Alkohol
			1. Alkohol	2. Extract	3. berechneter Extractgehalt der Würze	4. Glycerin	5. Mineralbestandtheile	6. Freie Säure berechnet als cc Nicht-Alkali		
1	Freiherr v. Tucher . .	1,0209	3,31	7,06	13,43	0,172	0,211	1,78	47,43	2,121
2	Gebrüder Reif	1,0196	3,90	6,68	14,15	0,172	0,201	1,80	52,79	1,713
3	Actienbrauerei Nürnberg .	1,0187	4,20	6,45	14,49	0,215	0,201	2,10	55,49	1,536
4	Lederer	1,0200	3,49	6,76	13,47	0,182	0,206	1,68	50,20	1,903
5	vormals Liebel	1,0160	4,51	5,82	14,45	0,182	0,194	1,98	59,72	1,300
6	vormals Bernreuther . .	1,0180	4,39	6,45	14,83	0,218	0,172	1,44	56,47	1,470
7	Zeltner	1,0177	3,60	6,20	13,14	0,215	0,207	2,06	47,18	1,722
8	Denk	1,0186	3,37	6,45	12,95	0,173	0,197	2,03	49,07	1,914
9	Müller	1,0200	4,51	6,71	15,29	0,218	0,250	1,72	56,12	1,500
10	Dürst, Wilhelm . . .	1,0192	3,60	6,51	13,43	0,154	0,198	1,48	51,53	1,810
11	Dürst, Mathias	1,0170	3,90	5,95	13,45	0,189	0,190	1,28	55,76	1,500
12	Strebel	1,0160	3,90	5.54	13,85	0,174	0,170	1,50	60,00	1,376
13	Lechner	1,0180	3,66	6,38	13,42	0,171	0,196	1,40	52,46	1,740
14	Dummet	1,0164	4,19	6,08	14,13	0,199	0,203	1,40	56,97	1,440
15	Weinmann	1,0155	3,60	5,44	12,43	0,190	0,220	1,44	56,13	1,500
16	Schmidt	1,0185	5,06	6,60	16,18	0,169	0,220	1,60	59,21	1,300
17	Wörrlein	1,0182	3,60	6,23	13,16	0,213	0,202	1,48	52,66	1,730
18	Grüner (Fürth)	1,0150	4,19	5,82	13,88	0,173	0,247	2,20	58,07	1,40
19	Humbser (Fürth) . . .	1,0161	4,01	5,92	13,61	0,191	0,196	2,14	56,50	1,48
20	Geismann (Fürth) . . .	1,0171	3,89	6,20	13,69	0,200	0,121	2,38	54,74	1,60
21	Mailänder (Fürth) . . .	1,0160	4,25	5,95	13,54	0,162	0,192	2,16	56,06	1,40
22	Actienbrauerei Zirndorf .	1,0185	3,83	6,46	13,81	0,188	0,192	1,90	53,22	1,70
23	Forster (Schwabach) . .	1,0196	3,77	6,61	15,09	0,197	0,198	2,36	56,20	1,75
24	Dorn (Vach)	1,0216	3,03	7,06	12,90	0,144	0,202	2,20	45,27	2,30

Pentosen. Nach P. Mohr (W. Brauer. 1895, 769) enthält Lagerbier 0,31 bis 0,37 Proc. Pentosen, Weissbier nur 0,18 Proc. Pentosen, Extract von Lagerbier enthält 4,8 bis 6,7 Proc. Pentosen.

Zuckerbestimmung in Würzen. Versuche von C. Amthor (Z. Nahrung. 1894, Sonderabdr.) ergaben: 1. Kocht man zur Maltosebestimmung die Flüssigkeit 2 Minuten, so fallen die Resultate niedriger aus, wie beim 4 Minuten langen Kochen. Es liegt schon darin ein Fehler der Jais'schen Methode. Denn er kocht vor dem Invertiren zur Maltosebestimmung 4, nach dem Invertiren zur Bestimmung von Maltose + Invertzucker blos 2 Minuten. Die Reductionstabellen für Maltose beziehen sich aber auf eine Kochdauer von 4 Minuten. 2. Der Umstand, dass im Jungbier und sogar im fertigen Lagerbier nach der Methode von Jais noch Rohrzucker gefunden wird, beweist, dass dieselbe fehlerhafte Resultate gibt, indem die Salzsäure die Reductionskraft von Würzebestandtheilen, die nicht Rohrzucker sind, erhöht. Rohrzucker ist aber jedenfalls in Jung- und Lagerbier schon vergohren oder wenigstens, wenn noch Spuren vorhanden, sind dieselben durch die Hefe invertirt und entgehen der Bestimmung. 3. Dass die verdünnte Salzsäure Würzebestandtheile angreift, die nicht Rohrzucker sind, beweist der Versuch mit Würze I. Durch Behandeln mit frisch hergestelltem kräftigen Hefeinvertin wurden in 100 cc 0,4598 Rohrzucker, durch Invertiren nach Jais 0,7334 Rohrzucker gefunden. Aus diesen Gründen hält Amthor die Methode, nach welcher der Rohrzucker in Würzen durch Inversion mittels Salzsäure bestimmt wird, für ungeeignet.

Bestimmung von Saccharose in Malz. Nach E. Jalowetz (M. Brauer. Sonderabdr.) wird von der Probeflüssigkeit die Ablenkung α (200 mm-Rohr) im Laurent'schen Apparate bestimmt. Sodann bringt man 75 cc der Flüssigkeit in ein langhalsiges 100 cc-Kölbchen, fügt 5 cc Salzsäure von der Dichte 1,188 hinzu und senkt das Kölbchen, in welchem sich ein Thermometer befindet, in ein auf 69 bis 71° erwärmtes Wasserbad. Unter öfterem Umschwenken bleibt das Kölbchen 10 Minuten in dem Wasserbade, dessen Temperatur derart zu reguliren ist, dass die Flüssigkeit in 4 bis 5 Minuten auf 69° angelangt ist und 5 Minuten constant bleibt. Nach der Inversion gibt man 1 g Spodiumpulver zu, kühlt rasch auf 20°, füllt auf 100 cc auf, mischt und filtrirt. Das blanke Filtrat wird bei 20° polarisirt und die gefundene Ablenkung mit $^4/_3$, bez. mit $^8/_3$ multiplicirt, je nachdem die Beobachtung im 200 mm- oder im 100 mm-Rohre vorgenommen wurde (Z. angew. 1895, 208).

Die in Bierwürze vorhandenen amorphen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen suchte H. Schjerning (Z. anal. 1895, 135) dadurch zu bestimmen, dass er die Fällungen mit Baryt, Natron, Baryt ohne Natronfällung u. s. w. sonderte. Darnach tritt die grösste Löslichkeit für die im Malze vorhandenen Stickstoffverbindungen, sowie der höchste Peptonisirungsgrad bei 60° ein. Pepton

wird hauptsächlich auf Kosten des Albumins gebildet, und die Bildung von Propepton findet auf Kosten des Denucleïns statt.

Glutinkörperchen im Bier untersuchte H. Will (Z. Brauw. 1895, 205).

Vereinbarungen, betr. die Beurtheilung von Bier, welche jetzt für Bayern Geltung haben:

Bei der Beurtheilung des Bieres von Seiten der Vertreter der Nahrungsmittelchemie sind folgende Sätze maassgebend:

I. Bayrische Biere besitzen in der Regel einen wirklichen Vergährungsgrad von 48 Proc. und darüber, mindestens aber einen solchen von 44 Proc.

II. Im Verkehr nicht zulässig sind:
- a) Saure Biere.
- b) Biere, welche einen ekelerregenden Geschmack und Geruch besitzen.
- c) Trübe Biere, gleichgültig von welcher Ursache die Trübung herrührt.
- d) Durch suspendirte Hefe nicht vollkommen klare, d. h. schleierig oder staubig erscheinende Biere, deren wirklicher Vergährungsgrad unter 48 Proc. liegt.
- e) Biere, welche durch Bakterien schleierig erscheinen und Anzeichen von Verderbniss haben.

III. Im Verkehr noch zulässig sind:

Nicht vollkommen klare, d. h. staubig oder schleierig erscheinende Biere, wenn die staubige Beschaffenheit
- a) durch Eiweiss-(Glutin)Körperchen,
- b) durch Dextrine (Amylo- und Erythrodextrine),
- c) durch Hopfenharzausscheidungen,
- d) durch Hefe veranlasst ist und das hefenschleierige Bier einen wirklichen Vergährungsgrad von 48 Proc. oder darüber besitzt.

IV. Die sogen. Luxusbiere (Bock und Salvator) unterliegen bezüglich ihres Vergährungsgrades keiner Beurtheilung. (Vgl. Z. Brauw. 1895, 427.)

Zum Nachweis von Fluor im Bier eigneten sich nach J. Brand (Z. Brauw. 1895, 317) folgende Verfahren: 1. Entwickelung von Fluorwasserstoff aus der möglichst isolirten Fluorverbindung und Nachweis desselben durch seine ätzende Wirkung auf Glas. 2. Ueberführung der Fluorverbindung durch Mischen mit Kieselsäure und Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in Fluorsilicium, wobei sich selbiges in Kieselsäurehydrat und Fluorwasserstoffsäure zersetzt, nach Fresenius.

Fluor im Bier besprechen auch R. Hefelmann und P. Mann (Ph. Centrh. 1895, 249).

Zur Malzanalyse empfiehlt K. Ulsch (Z. Brauw. 1895, 209) einen durch kleinen Elektromotor getriebenen Rührer.

Malzbeurtheilung im Sudhause bespricht Ch. Cabanis (Bierbr. 1895, Hft. 4). Als normale Zahlen für den Maltosegehalt des Malzextractes gelten:

Bei Pilsener Malz	=	69 bis 72 Proc.
„ Lagerbiermalz	=	66 „ 69
„ Münchener Malz	=	64 „ 66

Um den Charakter des Malzes, d. h. ob es zur Herstellung von Pilsener, Lager- oder Münchener Bier geeignet ist, richtig beurtheilen zu können, ist es nothwendig, den Maltosegehalt zu berücksichtigen, und

zwar insofern, als man das Verhältniss der Maltose zur Nichtmaltose feststellen soll. Als normale Zahlen gelten hier folgende:

Für Pilsener Malz = 1:0,3
„ Lagerbiermalz = 1:0,4
„ Münchener Malz = 1:0,5

Beim Pilsener und Lagerbiermalz werden keine grösseren Abweichungen stattfinden, da es dann eben kein solches ist. Beim Münchener Malze dagegen kann sich dieses Verhältniss zu Gunsten der Nichtmaltose verändern, indem es sich bis auf 1:0,9 und darüber steigern kann.

Zur Bestimmung der Hitzigkeit der Gersten wird nach H. Wolf (W. Brauer. 1895, 809) die Probe bei einer bestimmten Temperatur quellreif und im Stadium kräftigen Wachsthums in geeignete, durch gute Isolation gegen Wärmeverlust geschützte Gefässe gefüllt und die beim Wachsen des Keimgutes während einer gewissen Zeit entstehende Temperaturerhöhung direct in der Gerste an empfindlichen Thermometern abgelesen.

Für Mälzungsversuche im Kleinen beschreibt K. Ulsch (Z. Brauw. 1895, *228) einen Apparat, desgl. (das. S. 244) einen kleinen Kühlaufsatz für Alkoholbestimmung im Bier.

Für Dichtebestimmung der Bierwürze empfiehlt C. Huber (Z. Bierbr. 1895, *378) eine Wage mit Schwimmer.

Statistik.

Verbrauch steuerpflichtiger Braustoffe im Brausteuergebiet siehe Tabelle Seite 917.

Uebersicht über den Materialverbrauch im Brausteuergebiet und in Luxemburg siehe Tabelle Seite 918 u. 919.

Biergewinnung in Dänemark. Nach der officiellen dänischen Statistik wurden in dem vom 1. October 1892 bis 30. September 1893 gehenden Jahre in Dänemark an steuerpflichtigem Biere 549113 Tonnen (à 1,3139 hl) gewonnen, zu deren Bereitung 32987330 Pfund Getreide, 56620 Pfund Reis und 13750 Pfund Zucker verwandt wurden.

Frankreich erzeugte:

	1892 hl	1893 hl	1894 hl
Starkes Bier (3,75 Frcs. für 1 hl).	5115596	5119754	4750182
Dünnbier (1,25 „ „ „).	3809705	3804727	3678755
Steuerfreies Bier in den Hospizen	12153	13292	14748
	8937454	8937773	8443685

Die Vereinigten Staaten von Amerika lieferten im J. 1894/95 33469661 Barrels (à 117,5 Liter) Bier.

Verbrauch steuerpflichtiger Braustoffe und Biergewinnung im Brausteuergebiet.

Etatsjahre: 1. April bis 31. März	Verbrauch an steuerpflichtigen Braustoffen						Menge des gewonnenen Bieres			Zu 1 hl Bier aller Sorten wurden durchschnittlich neben einander verwendet	
	Getreide		Malzsurrogate								
	im Ganzen	Hierunter geschrotenes Gerstenmalz	im Ganzen	Hierunter Reis	Zucker aller Art	Syrup aller Art	obergähriges	untergähriges	zusammen	Getreide und Reis	Malzsurrogate
	hk	hk	hk	hk	hk	hk	hl	hl	hl	k	k
1877/78	4 157 193	4 006 208	25 946	5 498	15 763	2 258	8 112 136	12 248 355	20 360 491	20,45	0,10
1878/79	4 156 896	4 006 421	21 702	3 035	13 928	2 113	8 040 719	12 331 206	20 371 925	20,42	0,09
1879/80	4 074 484	3 928 764	18 168	2 678	11 393	1 757	7 818 652	12 165 961	19 984 613	20,40	0,08
1880/81	4 307 944	4 154 597	21 387	3 037	13 795	1 669	7 931 107	13 204 924	21 136 031	20,40	0,09
1881/82	4 300 995	4 156 045	22 823	3 080	14 972	1 695	7 813 817	13 502 165	21 315 982	20,19	0,09
1882/83	4 469 280	4 328 286	22 611	3 755	13 591	1 598	7 901 207	14 211 973	22 113 180	20,23	0,09
1883/84	4 725 731	4 578 015	24 659	4 924	14 136	1 584	8 071 496	15 320 423	23 391 919	20,22	0,08
1884/85	4 932 808	4 794 675	28 429	6 224	15 554	1 951	8 384 185	16 229 242	24 613 427	20,07	0,09
1885/86	4 875 006	4 733 616	30 450	6 547	16 175	2 319	8 081 157	16 209 532	24 290 689	20,09	0,10
1886/87	5 329 643	5 173 669	36 350	6 803	21 195	2 613	8 715 599	17 849 947	26 565 546	20,09	0,11
1887/88	5 503 903	5 354 779	43 312	9 684	25 434	2 358	8 503 919	18 971 927	27 475 846	20,07	0,12
1888/89	5 733 498	5 592 625	49 528	12 735	27 887	1 855	8 396 666	20 259 009	28 655 675	20,05	0,13
1889/90	6 326 405	6 155 345	71 170	20 648	38 827	1 648	8 989 271	23 190 944*	32 180 215*	19,72	0,16
1890/91	6 306 244	6 127 897	93 653	32 592	46 654	2 077	8 327 202	23 943 050*	32 270 252*	19,64	0,19
1891/92	6 307 514	6 136 810	87 538	43 053	31 688	1 919	7 841 405	24 778 232*	32 619 637*	19,47	0,14
1892/93	6 330 765	6 168 393	87 164	50 767	23 649	2 129	7 664 839	25 498 919*	33 163 758*	19,24	0,11
1893/94	6 533 787	6 356 370	91 535	51 074	27 468	1 641	7 522 307	26 854 999*	34 377 306*	19,15	0,12
1894/95	6 435 636	6 246 062	109 090	67 805	27 922	1 651	7 111 305	26 856 048*	33 967 353*	19,15	0,12

***) Die von den bremischen Exportbrauereien versteuerte Biermenge (ausschliesslich untergähriges Bier) ist hierunter nicht enthalten.**

Uebersicht über den Materialverbrauch, die Biererzeugung sowie die Steuerzahlung der

Verwaltungsbezirke beziehungsweise Gattung der Betriebe	Zahl der im Betrieb gewesenen Brauereien	Darunter solche, welche Surrogate verwendet haben	Verbrauch an steuerpflichtigen Braustoffen in den				
			Getreide			Malz-	
			Geschrot. Gerstenmalz hk	Geschrot. Weizenmalz hk	Sonstiges Getreide hk	Reis hk	Zucker aller Art hk
Preussen:							
Ostpreussen	190	78	235 001	386	—	6 328	288
Westpreussen	95	64	132 363	68	—	1 890	17
Brandenburg	559	322	833 404	166 700	831	951	14 691
Pommern	282	132	133 896	521	—	2 407	287
Posen	147	73	81 048	10 711	—	400	62
Schlesien	756	339	484 492	139	7	2 413	500
Prov. Sachsen mit Enklaven	572	300	414 813	5 580	—	964	2 819
Schleswig-Holstein	602	176	226 317	—	—	3 941	1 962
Hannover	381	118	251 722	1 572	—	4 520	216
Westfalen	732	52	545 231	36	—	5 081	16
Hessen-Nassau	302	40	369 805	10	—	1 325	630
Rheinland	891	228	776 689	6	1299	24 731	1 136
Hohenzollern	221	3	29 912	—	—	37	—
Preussen	5730	1925	514 693	185 729	2137	54 988	22 624
Königreich Sachsen	711	415	639 924	327	753	513	1 749
Grossherzogth. Hessen	180	29	229 123	—	1	2 941	23
Mecklenburg	351	140	68 962	5	1	2 846	422
Thüringen einschl. Allstedt	781	266	432 217	73	2	171	154
Oldenburg	71	8	30 034	2	—	824	51
Braunschweig	68	39	90 364	144	—	895	133
Anhalt	70	52	73 731	288	—	155	550
Lübeck	27	20	20 572	—	—	—	222
Bremen (ausschliessl. 3 Exportbrauereien)	17	14	43 316	—	—	2 393	892
Hamburg	23	19	103 126	112	—	2 079	1 102
Nach Gattung der Betriebe.							
Gewerbl. Bierbrauereien:							
Fixirte	3562	1298	1 639 307	5 986	675	13 483	10 001
Auf Brauanzeige steuernde	3216	1314	2 323 166	8 023	1937	34 345	6 828
Vermahlungssteuer entr.	447	214	2 281 219	172 671	281	19 977	11 084
zusammen	7225	2856	6 243 692	186 680	2893	67 805	27 913
Nicht gewerbl. Bierbrauer.							
Fixirte	702	71	2 246	—	1	—	9
Auf Brauanzeige steuernde	102	—	124	—	—	—	—
zusammen	804	71	2 370	—	1	—	9
Bierbrauereien überhaupt	8029	2927	6 246 062	186 680	2894	67 805	27 922
Dagegen im Etatsj. 18⁹³/₉₄	8213	2933	6 356 370	174 798	2619	51 014	27 468
Ausserdem Luxemb. 18⁹⁴/₉₅	12	1	28 397	—	—	144	—

Brauereien im Brausteuergebiet und im Grossh. Luxemburg während des Etatsj. 1894/95.

Bierbrauereien — surrogate: Syrup aller Art hk	Bierbrauereien — surrogate: Sonstige Malz-surrogate hk	Biererzeugung in den Bierbrauereien: ober-gähriges hl	Biererzeugung in den Bierbrauereien: unter-gähriges hl	Biererzeugung in den Bierbrauereien: Ueberhaupt hl	Betrag der von den Brauereien gezahlten Brausteuer Mark	Betrag der an die Brauereien für ausgeführtes Bier zurückvergüteten Brausteuer Mark	Verhältnisszahlen: Zu 1 hl Bier aller Sorten wurden durchschnittlich nebeneinander verwendet: Getreide und Reis k	Verhältnisszahlen: Zu 1 hl Bier aller Sorten wurden durchschnittlich nebeneinander verwendet: Malz-surrogate k
—	372	304 060	728 536	1 032 596	972 361	—	23,41	0,06
8	448	140 003	536 467	676 470	541 232	13 744	19,86	0,07
4136	1 126	1 821 902	3 075 024	4 896 926	4 155 737	710	20,46	0,35
26	484	100 507	624 368	724 875	554 275	—	18,88	0,11
5	386	182 304	342 653	524 957	376 759	—	17,56	0,09
1	1 774	913 374	1 981 460	2 894 834	1 974 601	—	16,82	0,08
65	1 334	497 148	1 854 666	2 351 814	1 733 492	5 070	17,92	0,18
7	895	249 552	1 078 214	1 327 766	954 144	12 335	17,34	0,22
32	302	122 919	1 229 562	1 352 481	1 041 531	1 633	19,06	0,04
—	39	92 727	2 501 981	2 594 708	2 199 570	248	21,21	0,00
1	23	11 386	1 752 039	1 763 425	1 492 849	8 024	21,05	0,04
—	452	648 883	3 436 581	4 085 464	3 226 810	22 475	19,65	0,04
—	1	3 793	124 795	128 588	125 073	2 740	23,29	0,00
1581	7 636	5 088 558	19 266 346	24 354 904	19 348 434	66 979	19,53	0,13
15	2 106	1 457 174	2 531 210	3 988 384	2 602 302	110	16,08	0,10
—	2	507	1 044 648	1 045 155	930 926	15 371	22,20	0,00
28	205	117 829	334 299	452 128	294 565	—	15,88	0,14
—	326	179 471	1 963 295	2 142 766	1 774 801	3 705	20,18	0,02
—	13	24 215	138 126	162 341	123 828	—	19,01	0,04
5	135	20 765	467 070	487 835	373 412	—	18,74	0,06
4	207	76 031	314 645	390 676	308 109	—	18,99	0,19
—	143	30 442	74 594	105 036	84 078	3 535	19,59	0,35
—	159	14 461	223 269	237 730	191 564	6 984	19,23	0,44
18	780	101 852	498 546	600 398	436 630	12 930	17,54	0,32
811	4 300	2 522 379	6 773 917	9 296 296	6 886 557	21 016	17,85	0,16
176	4 558	2 804 223	9 815 134	12 619 357	9 559 014	14 867	18,76	0,09
632	2 851	1 762 144	10 266 974	12 029 118	10 012 734	73 731	20,57	0,12
1619	11 709	7 088 746	26 856 025	33 944 771	26 458 305	109 614	19,15	0,12
32	3	21 789	23	21 812	9 349	—	10,30	0,20
—	—	770	—	770	495	—	16,10	—
32	3	22 559	23	22 582	9 844	—	10,50	0,19
1651	11 712	7 111 305	26 856 048	33 967 353	26 468 149	109 614	19,15	0,12
1641	11 352	7 522 307	26 854 999	34 377 306	26 758 521	118 872	19,15	0,12
—	—	1 700	117 060	118 760	112 194	8 857	24,03	—

Vergleichende Zusammenstellung des muthmaasslichen Bierverbrauchs in den deutschen Steuergebieten und im deutschen Zollgebiete.

Steuergebiete	1880/81	1884/85	1889/90	1890/91	1891/92	1892/93	1893/94	1894/95
1. Brausteuergebiet.								
Biergewinnung . . 1000 hl	21 136	24 613	32 189	32 279	32 632	33 171	34 385	33 974
Einfuhr . . . . 1000 „	650	1 014	1 759	1 868	1 941	2 097	2 218	2 226
Ausfuhr . . . . 1000 „	588	879	458	378	336	325	319	284
Verbrauch überhaupt 1000 „	21 198	24 748	33 490	33 769	34 237	34 943	36 284	35 916
„ für den Kopf Liter	62,2	70,4	88,5	87,8	87,9	88,7	91,1	88,9
2. Bayern[1]).								
Biergewinnung . . 1000 hl	11 826	12 608	14 284	14 427	14 490	15 104	15 025	15 186
Einfuhr . . . . 1000 „	37	43	51	52	49	50	52	53
Ausfuhr . . . . 1000 „	748	1 245	2 019	2 147	2 199	2 302	2 388	2 387
Verbrauch überhaupt 1000 „	11 115	11 406	12 316	12 332	12 340	12 852	12 689	12 852
„ für den Kopf Liter	210,7	211,9	222,1	221,2	219,4	227,3	222,6	223,5
3. Württemberg.								
Biergewinnung . . 1000 hl	3 396	3 028	3 419	3 508	3 454	3 749	3 478	3 493
Einfuhr . . . . 1000 „	33	49	79	78	81	92	95	94
Ausfuhr . . . . 1000 „	77	61	64	64	63	64	59	60
Verbrauch überhaupt 1000 „	3 352	3 016	3 434	3 522	3 472	3 777	3 514	3 527
„ für den Kopf Liter	170,1	151,6	169,0	173,0	169,9	184,2	171,1	171,0
4. Baden[1]).								
Biergewinnung . . 1000 hl	1 155	1 236	1 631	1 679	1 643	1 714	1 710	1 728
Einfuhr . . . . 1000 „	91	110	169	175	169	180	185	184
Ausfuhr . . . . 1000 „	42	88	158	166	162	169	176	176
Verbrauch überhaupt 1000 „	1 204	1 258	1 642	1 688	1 650	1 725	1 719	1 736
„ für den Kopf Liter	76,8	79,0	100,9	103,9	99,2	103,0	102,1	102,5
5. Elsass-Lothringen.								
Biergewinnung . . 1000 hl	982	802	798	837	875	912	907	869
Einfuhr . . . . 1000 „	133	179	243	264	250	269	281	275
Ausfuhr . . . . 1000 „	275	205	111	80	70	58	48	32
Verbrauch überhaupt 1000 „	840	776	930	1 021	1 055	1 123	1 140	1 112
„ für den Kopf Liter	53,7	49,5	59,1	63,7	65,6	69,6	70,5	68,6
6. Deutsches Zollgebiet (einschliesslich Luxemburg).								
Biergewinnung . . 1000 hl	38 572	42 374	52 420	52 830	53 205	54 780	55 623	55 369
Einfuhr . . . . 1000 „	101	112	207	229	283	353	428	465
Ausfuhr . . . . 1000 „	890	1 200	716	626	612	577	590	576
Verbrauch überhaupt 1000 „	37 783	41 286	51 911	52 433	52 876	54 556	55 461	55 258
„ für den Kopf Liter	84,6	90,0	106,3	105,9	105,5	107,8	108,5	106,8

1) Die Zahlen für Bayern beziehen sich auf die Kalenderjahre 1880 bis 1894, für Baden auf die vom 1. December bis 30. November gehenden Steuerjahre 1880 bis 1894, also vom 1. December 1879 bis 30. November 1894.

Die am Anfange und Schlusse eines jeden Jahres vorhandenen Biervorräthe sind nicht ermittelt und deshalb bei Berechnung des muthmaasslichen Bierverbrauchs nicht berücksichtigt.

Spiritus.

Das Ausblaserohr für Dämpfer von C. Adler (D. R. P. Nr. 80 490) ist wellenförmig gebogen, so dass die durch dieses Rohr getriebene gedämpfte Masse gegen die Rohrwandungen geschleudert und dadurch zerkleinert wird.

Zerkleinerungsrohr für Dämpfer von C. Nemitz (D. R. P. Nr. 80 289). Der Hohlraum des Ausblaserohres *A* (Fig. 159) ist durch concentrisch und excentrisch ausgenommene Scheiben *B* und *C* verlegt, welche in ihrer Stellung durch Rohrstücke *D* festgehalten werden. Diese Scheiben sind derart hintereinander angeordnet, dass die Oeffnung der einen Scheibe durch den Körper der nächsten Scheibe bis zur Hälfte gedeckt ist, und in Folge dessen die durchgeblasene Dämpfmasse nur unter fortwährender Aenderung der Bewegungsrichtung das Rohr zu durchziehen vermag.

Fig. 159.



Vorrichtung zum Enttrebern von Maische nach O. Hentschel (D. R. P. Nr. 80892) und Betche (D. R. P. Nr. 78631).

Behandlung von Mais vor dem Dämpfen. Nach R. Heinzelmann (Z. Spirit. 1895, 214) wird in belgischen Brennereien der Mais in einen Holzbottich geschüttet, welcher in einiger Entfernung vom Boden mit einem zweiten hölzernen Siebboden versehen ist. Dann lässt man Wasser, welches für 100 k Mais 4 bis 5 *l* Schwefligsäure von 4° B. enthält, zufliessen, dass das Wasser den Mais um mehrere Centimeter überdeckt (es sind ungefähr ebenso viel Liter Wasser als Kilogramm Mais verwendet wurden, erforderlich) und eine Temperatur von etwa 50° hat. Bei dieser Temperatur saugt der Mais das schwefligsaure Wasser rasch auf, so dass schon nach kurzer Zeit der Mais in den obersten Lagen nicht mehr im Wasser steht. Man hat nun durch zeitweises Nachfüllen von warmem Wasser, dem man wiederum die entsprechende Menge Schwefligsäure beimengt, dafür Sorge zu tragen, dass der Mais beständig von Wasser bedeckt und die Temperatur von 50° möglichst erhalten bleibt. Nach etwa 12 Stunden lässt man den Rest des Wassers ab, wäscht den Mais mehrmals mit kaltem reinen Wasser nach und lässt schliesslich das Wasser möglichst abtropfen. Bei Anwendung von käuflicher wässeriger Schwefligsäure wird ausser der Dichtigkeit der Lösung zweckmässig auch ihr Gehalt an Schwefelsäure analytisch festgestellt (je weniger Schwefelsäure sie enthält, um so besser und energischer ist die Wirkung). Anstatt wässeriger Schwefligsäure wird häufig auch flüssige Schwefligsäure verwendet. — Bei richtiger Behandlung lässt sich der Mehlkörper von auf diese Weise eingeweichtem Mais ähnlich wie Grünmalz zwischen den Fingern zerreiben, und die Hülsen können mit Leichtigkeit abgezogen

werden. Wird solcher Mais zwischen Walzen zerquetscht und ohne Anwendung von Hochdruck gekocht, so bildet er keine dicke, kleisterartige Masse, wie gewöhnlicher Mais bei dieser Behandlung, sondern ergibt eine verhältnissmässig dünnflüssige, leicht bewegliche Maische.

Als Brennereimalz empfiehlt G. Heinzelmann (Z. Spirit. 1895, 149) solches aus 1 Th. Hafer und 2 Th. Gerste, lang gewachsen (vgl. S. 881).

Langmalz und Reinzuchthefe II sind nach G. Frede (Z. Spirit. 1895, 9) die Hauptbedingungen für eine Brennerei.

Hampel's Maischentschäler empfiehlt G. Heinzelmann (Z. Spirit. 1895, 9 u. 238); derselbe besteht aus einem in den Maischapparat senkrecht angebrachten Siebcylinder, in dem eine Schnecke die Maische nach oben befördert, wobei die Maischflüssigkeit durch das Sieb ausgeschieden wird, während die Schalen im trockenen Zustande oben den Apparat verlassen. Die Schnecke ist zeitweilig unterbrochen und durch eiserne Pressflügel ersetzt, welche die durch die Schnecke hinaufbeförderten, noch stark flüssigkeithaltigen Treber an die Siebwandungen anpressen und auf diese Weise von den Resten der anhängenden Flüssigkeit befreien.

Fortschritte im Arbeiten mit Reinhefe bespricht Delbrück (Z. Spirit. 1895, Ergänzh. 25). Besonders charakteristisch ist die Ausnutzung des entstehenden Alkohols zur natürlichen Reinzucht: eine von 24° am Saccharometer bis 4° vergährende Kunsthefe hat einen Alkoholgehalt von 11 Proc.; täglich wird dieser Gehalt in der reifen Hefe erreicht, die gegen Alkohol nicht widerständigen Heferassen müssen zu Grunde gehen. Verstärkt wird die Wirkung durch die Verwendung von Mutterhefe zur Fortpflanzung: die Mutterhefe überträgt ihren Alkoholgehalt auf die Hefenmaische; enthält die Mutterhefe 11 Proc. und wird $^1/_3$ des Hefengefässinhaltes als Mutterhefe verwendet, so ist der Anfangsalkoholgehalt einer mit Mutterhefe angestellten Kunsthefe fast $3^3/_4$ Proc. Die Wirkung des Alkohols auf die Hefe besteht im Wesentlichen darin, dass die Sprossthätigkeit gehemmt wird; solcher Weise werden also alle Hefen, welchen 3 bis 4 Proc. Alkohol unangenehm sind, von vornherein von der Vermehrung ausgeschlossen. (Vgl. S. 865.)

Whisky-Bereitung in den Vereinigten Staaten beschreibt O. Saare (Z. Spirit. 1895, 102). Das Maischgut bildet in den meisten Fällen eine Mischung von Mais (corn), Roggen (rye), Roggenkleie (bran) und Darrmalz (malt). Die verwendete Malzmenge schwankt zwischen 7 bis 15 Proc. des gesammten Maischgutes. Das Verhältniss zwischen Mais und Roggen ist ein sehr wechselndes und wird gewöhnlich den Wünschen der Abnehmer angepasst. Unter 6 bis 7 Proc. sinkt jedoch die Menge des Roggenzusatzes nie, da diese unentbehrlich für die Whisky-Bereitung sind. Mit steigendem Procentsatz an Roggen und Malz (small grain) im Maischgut nimmt auch die Feinheit des Whisky zu, und sehr feine Whiskies werden nur aus Roggen und Malz hergestellt. Es wird daher unterschieden:

Bourbon Whisky mit Ueberschuss von Mais hergestellt,

Half rye Whisky, bei dessen Bereitung Mais und Roggen in gleicher Menge verwendet wurden, und

Rye Whisky, aus reinem Roggenmalzgut erzeugter Whisky.

Es wird jedoch oft im Kleinhandel auch als Rye Whisky ein Branntwein verkauft, bei dessen Bereitung Mais Verwendung fand und der Roggenprocentsatz nur ein mittlerer war. Indem an Stelle des Roggens Weizen (wheat) oder Hafer (oats) tritt, entstehen die Wheat und Oats Whiskies und bei grösserem Malzverbrauch die Malt Whiskies. — Nach der Art der Maischmethode unterscheidet man: Süssmaisch-Whisky (sweet mash) und Sauermaisch-Whisky (sour mash), und wenn der letztere nicht im Gross-, sondern Kleinbetriebe oder Handbetriebe hergestellt ist, den hand made sour mash Whisky. — Beim Süssmaischverfahren dienen als Rohstoffe Mais, Roggen (bisweilen ersetzt durch Weizen) und Darrmalz. Für gewöhnliche Bourbons werden etwa 10 Proc. Malz, 10 Proc. Roggen und 80 Proc. Mais verarbeitet, für bessere steigt die Malzmenge auf 15 Proc., die Roggenmenge auf 35 Proc. Das Maischgut wird jedes für sich zerkleinert und zwar Malz und Roggen auf glatten Walzen gequetscht, der Mais auf geriffelten Walzen von verschiedener Feinheit zu grits (Schrotgries) vermahlen. — In eisernen Maischbottichen, welche mit doppeltumlaufenden kupfernen Kühlschlangen und einem Rechenrührwerk versehen sind und je 200 Bushels (5100 k) fassen, wird der Mais erst mit siedendem Wasser eingebrüht, wobei die Temperatur von 80° auf 73° R. (212 : 196° F.) sinkt. Dann wird auf 60° R. herabgekühlt und Malz und Roggen zugegeben. Endtemperatur 56° R. Es wird dann innerhalb einer Stunde auf 17,5° R. gekühlt und die Hefe gegeben. Die Maische hat dann 30° Balling. Während des Ueberpumpens in die sehr grossen Gährbottiche wird soviel Wasser von der Temperatur der Maische zugelassen, dass das Maischfiltrat 15° Balling zeigt (so verlangt es die Steuerbehörde). Die Gährzeit beträgt 72 Stunden, wobei die Temperatur bis zu 26° R. steigt. Die Vergährung ist bei maishaltigeren Maischen bis auf 0°, bei roggenreicheren bis auf 1 bis 2° Balling. — Zur Hefenbereitung wird eine Maische von 20° Balling aus Malz und Roggen zu gleichen Theilen gemaischt, 24 Stunden bei 39 bis 40° R. der Säuerung überlassen, bis zu ziemlich hoher, aber nicht bestimmter Säuremenge, mit 17° R. angestellt und in etwa 24 Stunden auf ein Drittel (= 7° Balling) vergohren. Beim Beginn der Arbeit, oder wenn die geführte Hefe nicht mehr genügend hohe Vergährungen gibt, wird die Hefe durch spontane Gährung gewonnen. Zu dem Zwecke wird eine Maische von fast reinem Malz (mit etwa 10 Proc. Roggen) hergestellt und nach dem Verzuckern in Filterpressen abgepresst. Die Würze von etwa 30° Balling wird mit etwas Hopfen gekocht und auf 17,5° R. gekühlt. In geschlossenen, mit bis zum Boden reichendem Einleitungsrohr und aufgeschraubtem Ableitungsrohr versehenen Kupferblasen wird die Würze durch 24- bis 48stündiges Einleiten von Luft in Gährung gebracht. Die Blasen fassen eine der gewöhnlichen Mutterhefe

entsprechende Maischmenge, und die in ihnen gewonnene Hefe dient als erste Mutterhefe. Schlägt eine so gewonnene spontane Hefe nicht ein, so wird von Neuem Urhefe erzeugt. — Die vergohrene Hauptmaische wird zunächst in einem einfachen Destillirapparat abgetrieben. Der von diesem Apparat laufende Spiritus hat 70° proof, d. h. 35 Proc. Alkohol. Derselbe wird verdoppelt (doubled) oder verstärkt, d. h. er wird in einem liegenden kupfernen Cylinder mit sehr weitem Abzugsrohr für die Spiritusdämpfe, welches in einen Kühler mit weiter Kühlschlange übergeht, mit directem Feuer abgetrieben. Dadurch soll er zum Theil den besonderen (Furfurol?) Geschmack erhalten, welcher dem fire copper Bourbon seinen eigenthümlichen Charakter gibt. Der Whisky läuft von diesem Apparat mit 101° proof (50,5 Proc.). Das fuselhaltige rückständige Wasser wird fortgelassen.

Beim Sauermaischverfahren werden Eichenholz-Bottiche (bushel tubs) von 60 Gallonen (228 *l*) Inhalt etwa zur Hälfte mit kochender Schlempe beschickt und dann mit der Hand zu einer ganz zähen Maische-Getreidemischung (Mais mit 20 Proc. Malz und Roggen) gemaischt (1 Bushel). Die Maische bleibt dann zur Säuerung etwa 20 Stunden stehen. Im Grossbetriebe (vat sour mash Whiskey) werden etwa 200 Bushel Getreidemischung mit heisser Schlempe ganz zähe in besonderen Maischgefässen eingemaischt und dann in grossen flachen, trichterförmig am Boden abgeschrägten, kupferausgeschlagenen Gefässen (vats) einer etwa 20stündigen Säuerung überlassen. Die sehr zähe Masse wird dann in einer Schneidetrommel (desintegratorartiges Messerwerk) zu einem gleichartigen Brei verarbeitet, im Röhrenkühler gekühlt und unter Zusatz von der gleichen Menge Schlempe (an Stelle des Wassers beim Süssmaischverfahren) in 96 (statt 72 Stunden) vergohren. Die süsse Maische hat etwa 19 bis 20°, die vergohrene Maische 4° Balling; die verwandte Schlempe hat auch etwa 4° Balling. Die Hefeführung und Destillation ist gleich derjenigen beim Süssmaischverfahren. — Wesentlich ist eine 8- bis 10jährige Lagerung des Whiskys.

Spiritusrectificationsapparate von E. Boullenger (D. R. P. Nr. 79474) und M. Otto (D. R. P. Nr. 82959) sind wenig einfach.

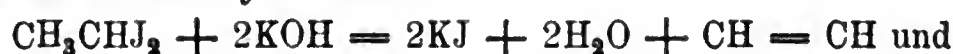
Reinigung von Spiritus. Nach G. R. Brock (D. R. P. Nr. 83460) wird der zu reinigende Spiritus in einem Behälter unter Druck erhitzt, und die nach Ueberschreitung eines bestimmten Druckes entweichenden Dämpfe werden mittels Injectors o. dgl. in den unteren Theil des Behälters, in welchem sich Holzkohle o. dgl. zwischen 2 Siebböden befindet, zurückgeführt.

Zum Reifmachen von Spirituosen werden dieselben nach R. Andrew (D. R. P. Nr. 79159) abwechselnd erwärmt und abgekühlt.

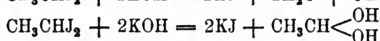
Arak auf Batavia. Nach Vordermann (Ref. D. Zucker. 1895, 866) kann man die Hefe, welche in den durch nachlässige Arbeitsweise viel Verlust aufweisenden chinesischen Arakfabriken zur Bereitung von Arak gebraucht wird, auf allen Märkten (passer) unter dem Namen

„raggi", d. s. weisse, platte, runde Kuchen von etwa 4 cm Durchmesser, haben. Man gebraucht zur Bereitung der Hefe in Buitenzorg: 1. Zuckerrohr-Saccharum officinarum (var. tebu kuning) drei Glieder, am liebsten von dem unteren zuckerhaltigsten Theile. — 2. Galgantwurzel, Alpinia galanga (laos). Die in Stücken gebrochenen Wurzeltheile in einer Menge, die ein chinesisches Töpfchen füllt. — 3. Reismehl, $^1/_8$ gantang. — 4. Knoblauch, Allium sativum (bawang putih), die Zwiebeln von drei Pflanzen. — 5. Citrone, Citrus limonellus (djuruk nipis), eine halbe Frucht. — Das Zuckerrohr und die Galgantwurzel werden zerschnitten und mit Reismehl gut an der Sonne getrocknet, wonach die vier erstgenannten Stoffe unter Beifügung des Citronensaftes und etwas Wasser, gut durcheinander gestampft werden, bis ein breiiger Teig entsteht. Nach 3 Tagen werden die groben Pflanzentheile entfernt, das abgeschiedene Wasser abgegossen und der übrig gebliebene dicke Brei zu Kuchen geknetet und an der Sonne getrocknet, bis sie hart sind. An anderen Orten wird die „raggi" noch einige Tage zwischen Reisstroh gelegt oder es werden Stückchen fein geschnittenen Reisstrohes eingeknetet.

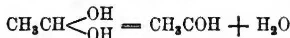
Synthetische Herstellung von Alkohol aus Calciumcarbid bez. Acetylen (vgl. S. 298) versuchte N. *Caro* (Chem. Ind. 1895, 226). Er hat Acetylen durch eine Reihe von drei *Woulf*'schen Flaschen streichen lassen, die mit conc. Jodwasserstoffsäure gefüllt waren. Die Säure trübte sich und nach dem Ausäthern und Vacuum-Destillation erhielt er als Product die Verbindung CH_3CHJ_2 in Ausbeuten bis zu 55 bis 58 Proc. Beim Kochen dieser Verbindung mit conc. Kalilauge tritt zum Theil eine Rückwandlung zu Acetylen ein, zum Theil aber, und zwar etwa in 45 Proc., verläuft die Reaction in der Weise, dass sich Aethylalkohol und essigsaures Kalium bilden. Es scheint also, dass intermediär Acetaldehyd entsteht:



$$CH_3CHJ_2 + 2KOH = 2KJ + 2H_2O + CH \equiv CH \text{ und}$$



$$CH_3CHJ_2 + 2KOH = 2KJ + CH_3CH{<}{}^{OH}_{OH}$$



$$CH_3CH{<}{}^{OH}_{OH} = CH_3COH + H_2O$$



$$2CH_3COH + KOH = CH_3COOK + CH_3CH_2OH.$$

Verseift man das Dijodid anstatt mit Kalilauge mit feuchtem Silberoxyd, so tritt nur eine ganz minimale Entwickelung von Acetylen ein; es bilden sich, nach dem Kochen mit Kalilauge, fast 90 Proc. Alkohol und essigsaures Kalium. Die Verseifung gelingt auch durch Wasser, wenn man das Dijodid mit demselben im Rohr auf 140 bis 150° erhitzt. Man erhält dann ein Gemisch von Acetaldehyd, Jodwasserstoffsäure, Jodäthyl und unverändertem Dijodid. Die Bildung des Aldehyds verläuft dann nach der Gleichung:



$$CH_3CHJ_2 + H_2O = 2HJ + CH_3CHO.$$

Durch Reduction des Aldehyds erhielt *Caro* sodann den Alkohol.

Alkohol aus Acetylen. F. Krüger und M. Peuckert (Chem. Ind. 1895, 454) zeigen dagegen, dass das Verfahren von Caro nur äusserst geringe Ausbeute liefert.

Zur Bestimmung von Benzaldehyd in Kirschwasser werden nach Cuniasse und Raczkowski (Mon. sc. 1895, 917) 200 cc Kirschwasser destillirt und das Destillat auf 200 cc gebracht, damit der Alkohol (durch das specifische Gewicht) bestimmt werden kann. Dann werden 4 cc Fischer's Reagens (2 Th. salzsaures Phenylhydrazin, 3 Th. essigsaures Natrium, 20 Th. Wasser — frisch bereitet) zugesetzt, geschüttelt, mit 20 cc Wasser verdünnt und filtrirt. Der Rückstand auf dem Filter (Benzaldehyd-Phenylhydrazin) wird mit alkoholhaltigem Wasser gewaschen, in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung im Vacuum verdunstet und der krystallinische Rückstand gewogen. Dessen Gewicht mit 0,54 multiplicirt, gibt die in 200 cc Kirschwasser enthaltene Menge Benzaldehyd an.

Kirschbranntwein, dessen Herstellung und Untersuchung bespricht sehr eingehend K. Windisch (Arb. K. Gesundh. 11, 285). Jeder echte Kirschbranntwein muss Blausäure, ferner Benzaldehyd oder Benzoësäureester enthalten. Kirschbranntweine sind reich an freien Säuren und Estern, aber arm an Fuselöl (höheren Alkoholen). Ist ein künstlicher Kirschbranntwein mit Hilfe von gereinigtem Spiritus (Feinsprit) dargestellt, so ist sein Gehalt an Estern und Fuselöl gleich Null oder sehr gering (Feinsprit wird wohl meist bei der Herstellung der künstlichen feineren Branntweine verwendet, weil damit ein feineres Product erzielt wird). Die Rohbranntweine dagegen, welche zur Herstellung künstlicher Kirschbranntweine in Frage kommen, enthalten verhältnissmässig wenig freie Säuren und Ester, aber viel Fuselöl. In beiden Fällen lässt sich mitunter eine Verfälschung des Kirschbranntweins erkennen, bei Verwendung von Feinsprit deutet der geringe oder ganz fehlende Säure- und Estergehalt und bei Verwendung von Rohbranntwein der hohe Fuselölgehalt darauf hin, dass der Kirschbranntwein nicht echt ist.

Nordhäuser Kornwürze von Schiff & Sander untersuchte E. Polenske (Arb. K. Gesundh. 11, 505). Die Würze soll zu 4 Proc. einem 44proc. Kartoffelbranntwein zugesetzt werden. Der darin enthaltene Farbstoff war anscheinend eine Mononitroverbindung mit dem Natriumsalz einer Sulfosäure. Im Uebrigen wurde Kornfuselöl und Nelkenöl nachgewiesen.

Bestimmung geringer Mengen von Fuselöl in Feinspriten nach dem Röse'schen Verfahren beschreibt sehr eingehend M. Glasenapp (Z. angew. 1895, 657); es sei besonders darauf verwiesen.

Statistik.

Deutschland lieferte 100proc. Spiritus:

Verwaltungsbezirke	1887/88 hl	1888/89 hl	1889/90 hl	1890/91 hl	1891/92 hl	1892/93 hl	1893/94 hl
Preussen:							
Prov. Ostpreussen	127 195	86 497	121 871	121 092	97 690	126 413	130 836
„ Westpreussen	237 204	147 879	225 650	188 036	165 576	209 038	215 530
„ Brandenburg	471 364	424 146	516 287	447 624	447 156	462 779	502 792
„ Pommern	312 157	214 928	328 156	273 346	266 086	322 190	345 300
„ Posen	449 426	410 099	482 330	418 036	366 498	401 450	486 778
„ Schlesien	503 926	442 001	433 966	423 446	431 739	429 764	443 194
„ Sachsen mit Enklaven	191 021	163 062	176 492	192 392	237 895	164 867	175 829
„ Schleswig-Holstein	36 769	80 644	77 739	66 794	66 782	70 334	72 329
„ Hannover	97 595	98 168	100 280	116 529	106 761	100 025	100 942
„ Westfalen	75 233	75 741	83 577	84 479	83 011	86 612	92 080
„ Hessen-Nassau	18 710	16 247	16 674	15 765	15 540	16 866	15 866
„ Rheinland	58 583	63 069	59 195	59 079	55 755	59 016	61 941
Hohenzollern	218	250	184	232	213	272	308
Preussen	2 579 401	2 222 731	2 622 401	2 406 850	2 340 702	2 449 626	2 643 725
Bayern	127 558	131 102	138 921	157 611	170 585	178 895	183 157
Königreich Sachsen	155 737	152 922	153 502	141 519	147 320	147 564	163 256
Württemberg	11 047	20 473	18 909	22 663	25 858	26 107	32 167
Baden	36 484	46 056	44 375	48 525	54 847	57 672	65 225
Grossherzogthum Hessen	12 151	11 114	13 349	13 771	16 847	17 075	16 777
Mecklenburg	46 825	32 610	41 796	35 661	31 831	42 688	43 180
Thüringen	8 473	7 038	7 012	5 675	6 861	7 601	7 121
Oldenburg	6 363	6 065	5 726	5 476	5 911	6 006	5 980
Braunschweig	26 201	16 780	18 894	33 518	37 600	20 024	17 948
Anhalt	39 270	33 321	39 536	53 430	63 686	35 395	35 456
Lübeck	1 237	1 302	1 311	1 207	1 088	1 084	1 093
Bremen	.	2 741	2 655	2 351	2 170	2 094	2 164
Hamburg	.	29 182	27 543	31 083	30 993	24 212	21 825
Elsass-Lothringen	7 278	13 624	8 871	9 809	11 945	12 877	23 611
Ueberhaupt	3 058 025	2 727 061	3 144 801	2 969 149	2 948 244	3 028 920	3 262 685

Von den während des Betriebsjahres 1893/94 im deutschen Branntweinsteuergebiet in Thätigkeit gewesenen Brennereien haben hauptsächlich verarbeitet:

	Zahl der Brennereien	Branntwein-erzeugung hl zu 100 Proc.
1. Kartoffeln:		
landwirthschaftliche . . .	5 774	2 578 949
gewerbliche	16	4 591
zusammen	5 790	2 583 540
dagegen im Vorjahre	6 270	2 376 463
2. Getreide:		
landwirthschaftliche . . .	5 772	185 000
gewerbliche	870	347 443
zusammen	6 642	532 443
dagegen im Vorjahre	6 343	518 857
3. Melasse	27	96 376
dagegen im Vorjahre	27	105 955
4. Andere, nicht mehlige Materialien	59 044	50 326
dagegen im Vorjahre	47 385	27 645
Ueberhaupt 1893/94	71 503	3 262 685
dagegen im Vorjahre	60 025	3 028 920

Kartoffelverbrauch zur Branntweinerzeugung in Deutschland:

Jahr	Ernteertrag hk	Davon zur Branntwein-erzeugung hk	In Proc.
1893/94	322 778 510	21 480 137	6,7
1892/93	279 885 570	19 474 112	6,9
1891/92	185 583 787	13 346 016	7,2
1890/91	233 209 828	16 858 672	7,2
1889/90	266 039 653	20 835 152	7,8
1888/89	219 109 962	16 989 514	7,8
1887/88	252 482 697	20 094 163	8,0

An nicht mehligen Stoffen (ausser Melasse und Rüben) gelangten im Betriebsjahre 1893/94 im Vergleich zum Jahre zuvor im Deutschen Reiche folgende Mengen zur Verarbeitung:

	1893/94	1892/93
Weintreber	488 511 hl	231 467 hl
Kernobsttreber.	54 718	.
Kernobst	217 056	64 006
Beerenfrüchte	19 516	14 200
Brauereiabfälle.	161 887	195 338
Hefenbrühe	26 346	29 517
Gepresste Weinhefe . . .	10 459	8 433
Wurzeln.	1 153	1 258
Traubenwein	22 119	15 743
Obstwein	5 792	5 110
Flüssige Weinhefe . . .	39 344	30 252
Steinobst	602 789	252 900
Sonstige Stoffe	64 329 688 hk	45 022 9 835 hk
Melasse	337 442	374 526

Die gesammte Branntweinerzeugung 100proc. in den deutschen Melassebrennereien betrug im Berichtsjahre im Vergleich zum Jahre zuvor:

	1893/94 hl	1892/93 hl
Königreich Preussen:		
in der Provinz Posen . .	18	38
" " " Schlesien .	15 579	22 653
" " " Sachsen . .	28 830	30 003
" " " Hannover .	13 000	13 493
zusammen	57 427	66 187
Königreich Sachsen	143	—
" Württemberg . .	9 109	9 465
Grossherzogthum Baden . .	9 377	7 970
Herzogthum Braunschweig . .	5 944	7 200
" Anhalt	10 299	11 039
Hamburg	4 077	4 094
Ueberhaupt	96 376	105 955

Steuerfreier Branntwein zu gewerblichen Zwecken. Innerhalb des deutschen Branntweinsteuergebiets im Betriebsjahre 1893/94 (vom 1. October 1893 bis 30. September 1894) sind zu gewerblichen Zwecken einschliesslich der Essigbereitung, zu Heil-, zu wissenschaftlichen oder zu Putz-, Heizungs-, Koch- oder Beleuchtungszwecken 664 394 hl reinen Alkohols steuerfrei abgelassen worden.

Verwaltungsbezirke	1893/94 hl	1892/93 hl
Preussen	384 366	357 649
Bayern	63 392	56 507
Königreich Sachsen . .	99 633	88 092
Württemberg	29 487	25 856
Baden	31 279	28 797
Grosshzgth. Hessen . .	13 785	13 433
Mecklenburg	4 943	4 487
Thüringen	10 799	8 841
Oldenburg	860	683
Braunschweig	2 862	2 977
Anhalt	1 925	1 986
Lübeck	1 412	1 214
Bremen	946	904
Hamburg	11 112	9 647
Elsass-Lothringen . .	7 593	5 597
Ueberhaupt	664 394	606 670

Von den im Berichtsjahre steuerfrei abgegebenen Branntweinmengen wurden denaturirt (hl 100proc.) mit:

	1893/94	1892/93
dem allgemeinen Denaturirungsmittel . . .	363 586 hl	315 254 hl
5 Proc. Holzgeist	12 912	13 250
1/2 Proc. Pyridinbasen	136	310
Essig und Wasser (Wein, Bier, Hefenwasser)	154 937	145 026
Terpentinöl	41 836	38 675
Thieröl	48 098	49 238
Schwefeläther	3 862	3 725
Schellacklösung	1 371	1 250
anderen Substanzen	21	436

Ohne Denaturirung wurden steuerfrei abgelassen:

	1893/94	1892/93
zu wissenschaftlichen Zwecken . .	1 598 hl	1 454 hl
zu Heilzwecken	11 933	14 472
zur Seifen- und Parfümeriefabrikation	7 834	9 059
zu anderen Zwecken	16 270	14 521
zusammen	37 635 hl	39 506 hl

Die Spiritusproduction Oesterreichs betrug (Liter 100proc.):

	in der österreichischen Reichshälfte	in der ungarischen Reichshälfte	zusammen
1888/89	106 005 454	87 961 038	193 966 492
1889/90	104 336 079	89 950 358	194 286 437
1890/91	123 684 234	95 399 112	219 083 346
1891/92	123 967 432	113 207 595	237 175 027
1892/93	128 137 701	109 705 722	237 843 423

Schweden lieferte Branntwein:

1884/85	in 211	Brennereien	39 622 550	Liter	à 50 Proc.
1885/86	„ 197	„	40 168 877	„	„
1886/87	„ 184	„	37 394 093	„	„
1887/88	„ 173	„	32 900 078	„	„
1888/89	„ 157	„	27 219 317	„	„
1889/90	„ 150	„	30 532 517	„	„
1890/91	„ 143	„	31 355 372	„	„
1891/92	„ 142	„	31 940 235	„	„
1892/93	„ 142	„	31 058 528	„	„
1893/94	„ 137	„	36 178 918	„	„

Verarbeitet wurden:

	1893/94	1892/93
Weizen	13 933 k	133 691 k
Roggen	6 610 463	5 319 414
Gerste	8 164 611	7 077 097
Mischgetreide . .	3 560 811	3 706 289
Hafer	107 503	138 181
Mais	5 868 828	6 383 144
Buchweizen . . .	316 267	382 957
Getreide überhaupt	24 642 416 k	23 140 773 k
Kartoffeln . . .	1 634 059 hl	1 278 745 hl
Melasse	1 607 915 k	2 823 909 k
Wicken	—	4 680

In Dänemark wurden im Jahre 1893 von 83 Brennereien im Ganzen 35 881 452 Pot (à 0,97 Liter) Branntwein erzeugt. Es wurden ferner an Branntwein erzeugt:

in den Jahren:	1889	von 115	Brennereien	30 486 648 Pot
	1890	„ 113	„	30 784 571 „
	1891	„ 97	„	32 947 651 „
	1892	„ 89	„	34 973 605 „
	1893	„ 83	„	35 881 452 „

Spiritus in Russland. Nach einer Veröffentlichung des russischen Finanzanzeigers vom 10. November (29. October) 1895 belief sich die Gesammterzeugung von wasserfreiem Spiritus im europäischen Russland während der Betriebsperiode 1. Juli 1894 bis 1. Juli 1895 auf 28 651 804 Wedro (à 12,3 Liter), gegen 29 647 789 Wedro in der Betriebszeit 1893/94, 26 555 702 Wedro in der Betriebszeit 1892/93 und 26 495 653 Wedro in derjenigen 1891/92.

In den einzelnen Gebieten wurden erzeugt:

Gouvernements	Wedro			
	1891/92	1892/93	1893/94	1894/95
Nordische	481 335	408 298	360 323	326 622
Oestliche	1 380 912	2 226 186	2 565 685	2 605 478
Industrielle	1 942 689	1 839 714	1 729 799	1 580 649
Centr. Schwarzboden	5 860 271	6 830 631	8 180 601	7 618 038
Kleinrussische	2 342 238	2 270 565	2 504 710	2 700 570
Baltische	4 591 328	2 098 484	3 208 189	2 814 703
Nordwestliche	2 713 240	3 453 545	3 001 625	2 999 162
Südwestliche	3 488 517	2 963 523	3 072 486	3 432 679
Südliche	1 656 433	1 541 618	1 681 556	1 725 009
Polnische	2 038 690	2 924 138	3 342 815	2 848 894
Zusammen	26 495 653	26 555 702	29 647 789	28 651 804

Spiritus in Frankreich. Den officiellen Ausweisen zufolge sind in Frankreich während des Betriebsjahres 1894/95 (vom 1. October 1894 bis 30. September 1895) an reinem Alkohol erzeugt worden:

	1894/95	1893/94
Von gewerbsmässigen Brennern:		
aus Wein	41 015 hl	135 342 hl
„ Obstwein	3 178	7 110
„ Trebern	15 439	13 393
„ mehligen Stoffen	385 197	435 817
„ Rüben	777 964	817 132
„ Melasse	869 949	772 470
„ anderen Stoffen	2 630	3 966
zusammen	2 095 372 hl	2 185 230 hl
Von Eigenbrennern (bouilleurs de cru) — nach Schätzung:		
aus Wein	19 552 hl	70 345 hl
„ Obstwein	47 044	74 121
„ Trebern	90 894	104 852
zusammen	157 490 hl	249 318 hl
Ueberhaupt	2 252 862 hl	2 434 548 hl

Es wurden ferner erzeugt in den Betriebsjahren:

1885/86	1 902 684 hl	1890/91	2 144 328 hl
1886/87	2 068 575	1891/92	2 282 794
1887/88	2 069 419	1892/93	2 279 119
1888/89	2 189 314	1893/94	2 434 548
1889/90	2 304 008	1894/95	2 252 862

Milch, Butter, Käse.

Apparate zum Wärmen und Sterilisiren von Milch u. dergl. bringen A. G. Sundgren (D. R. P. Nr. 79 974), — W. Paasch (D. R. P. Nr. 80 654), — J. Nagel (D. R. P. Nr. 81 553), — G. Müller (D. R. P. Nr. 80 881) und J. Schäfer (D. R. P. Nr. 83 300).

Sterilisirvorrichtungen. Popp und Becker (D. R. P. Nr. 81 586 und 82 144) beschreiben eine Vorrichtung zum Verschliessen und Oeffnen von Gefässen innerhalb von Sterilisir- bez. Pasteurisirapparaten. — Dieselben und O. Fromme (D. R. P. Nr. 81 430) bringen einen combinirten Sterilisir- und Abfüllapparat.

Pasteurisirapparat für Milch von W. Wetterling (D. R. P. Nr. 81 704). In ein Gefäss ist ein rotirender Cylinder eingesetzt, in dessen offenes Ende eine stillstehende ringförmige Dampfkammer hineinragt. Innerhalb des Cylinders befindet sich ein Dampfcylinder. Um ein Anbrennen der Milch an den Wandungen der Dampfräume zu verhindern, werden Bürsten theilweise an der Wand des Cylinders, theilweise an Stäben, welche im Cylinderdeckel sitzen, derart befestigt, dass sie beim Rotiren des Cylinders die Wandungen der Dampfräume streifen.

Gewinnung und Vereinigung der in der Milch enthaltenen Nährstoffe nach L. Hentzschel (D. R. P. Nr. 81 301). Der aus der Milch gewonnene Rahm wird mittels geeigneter Vorrichtung in eine schaumige Masse verwandelt und diese letztere auf geränderte, mit einer Ablauföffnung versehene Platten gebracht, welche derart schräg gestellt werden, dass die Oeffnung sich an der tiefsten Stelle der Platten befindet. Während die im Schaum befindliche Magermilch durch die Oeffnung abläuft, wird die Masse durch einen trockenen Luftstrom, der über die Platten streicht, bei mässiger Wärme eingetrocknet.

Milchuntersuchung. Bestimmung des specifischen Gewichtes beschreiben C. H. Wolff (Z. angew. 1895, 134), — R. Eichloff (Milchzg. 1895, 779), — K. Böhmländer (Milchzg. 1895, 133 und 465).

Fettbestimmung in Milch nach Höft (Milchzg. 1895, 169 und 306), — E. Jahr (Milchzg. 1895, 766), — H. Tiemann (Milchzg. 1895, 716), — Nahm (das. S. 220).

Bestimmung des Säuregehaltes der Milch nach H. Schrott (Milchzg. 1895, 513). — Colostrum der Kuh untersuchten L. Vaudin (Bull. chim. 11, 623) und Houdet (Milchzg. 1895, 404).

Verhalten der Cholerabacillen in roher Milch. Versuche von F. Basenau (Arch. Hygiene 23, 170) ergaben, dass rohe Milch den Cholerabakterien gegenüber keine abtödtenden Eigenschaften besitzt, wie sie von Hesse behauptet sind.

Umwandlung des Caseïns der Milch in Albumose und Peptone mittels einer Bakterie. Nach A. Bernstein (D. R. P. Nr. 80 451) wird die Milch zunächst vollständig sterilisirt und hierauf mit der Peptonbakterie (bacterium peptofaciens) inficirt. Nach einer 8 Tage dauernden Einwirkung der Bakterie bei einer Temperatur von 20 bis 30° ist das Caseïn direct aus dem gequollenen Zustande in gelöste Eiweisskörper (Albumosen und Peptone) übergeführt. Die nicht zur Lösung gelangten Caseïnreste werden alsdann durch Erhitzen und Filtration entfernt und das Filtrat sterilisirt. Durch Vergährenlassen des in diesem Filtrat be-

findlichen Zuckers mit Hefe kann man auch ein peptonhaltiges, alkoholisches Getränk herstellen.

Verminderung des Caseïngehalts von Milch unter gleichzeitiger Regelung des Fettgehalts. Nach G. Gärtner (D. R. P. Nr. 82 510) wird Milch mit so viel Wasser verdünnt, dass der Caseïngehalt des Gemenges sich möglichst dem Caseïngehalt der Frauenmilch nähert, und alsdann centrifugirt, wobei man das Ausfluss- und Zulaufrohr und die Umdrehungsgeschwindigkeit der Schleuder so regelt, dass das an Caseïn arme Endproduct mit einem der Frauenmilch möglichst entsprechenden Fettgehalt die Schleuder verlässt.

Milchgerinnung. Nach C. Günther und H. Thierfelder (Arch. Hygiene 25, 164) wird die Säuerung der Milch durch eine kleine Bakterienart veranlasst, welche eingehend beschrieben wird.

Milch als Kindernahrung bespricht A. Stutzer (Milchzg. 1895, 247) und Blasius (das. S. 800).

Milchzuckerfabrikation. Nach G. Zirn (Milchzg. 1895, 481) wird die Molke im Vacuumapparate abgedampft bis zu einem Trockengehalt von 60 Proc., dann in eiserne Krystallisirgefässe abgelassen, in welchen die Masse innerhalb 24 Stunden auf 20° abgekühlt wird. Dann wird geschleudert. Der so gewonnene Rohzucker wird in einem grossen, mit einer Dampfheizung versehenen Kupferkessel in heissem Wasser von etwa 50° unter Umrühren gelöst. Die Concentration der Lösung soll 13 bis 15° B., d. h. 24 bis 27 Proc. betragen. Gleichzeitig wird etwas Knochenkohlenpulver und etwa 0,2 Proc. Essigsäure zugegeben, darauf erwärmt, nahe am Siedepunkt noch eine entsprechende Menge Bittersalz zugesetzt und nun während mehrerer Minuten im Sieden erhalten. Hierbei kommt der ganze Inhalt des Kessels in kräftiges Schäumen, die Temperatur steigt auf etwa 105°, das Knochenkohlenpulver übt seine entfärbende Wirkung aus, die zugesetzte Essigsäure fällt noch vorhandenes Albumin, das Bittersalz vorhandene Phosphorsäure u. dgl., welche Fällung als grobflockiger, sich leicht zu Boden setzender Niederschlag in der im übrigen bei richtiger Ausscheidung vollkommen klaren Flüssigkeit schwimmt. Nun wird durch eine Filterpresse der Niederschlag getrennt und das Filtrat im Vacuum zur Krystallisation verdampft. 1 hl Molke verwerthet sich so zu etwa 1,75 Mk.

Kumys wird in Deutschland und in der Schweiz aus Kuhmilch, im Kaukasus und Sibirien aus der Milch von Stuten, Eselinnen oder auch der von Kameelen hergestellt. Nach A. K. Allik (Inaug.-Diss. Dorpat 1895) wird zur Bereitung des Kumys im Kaukasus von Tartaren 1 Th. flüssige Bierhefe mit 4 Th. Stutenmilch unter häufigem Rühren 2 Tage bei einer Temperatur von 20 bis 22° der Gährung unterworfen. Auf 1 Th. dieser Mischung der „ersten Säuerung“ werden alsdann 5 Th. frischer kalter Milch zugefügt und 4 Stunden bei 22 bis 25° stehen gelassen, sodann wird in Flaschen gefüllt, und diese bleiben noch 3 bis 4 Stunden bei derselben Temperatur stehen, worauf sie in einen Eiskeller von 8° kommen. Der kaukasische Kumys ist von angenehmem sauren Geschmack (ein

etwaiger unangenehmer bitterer Geschmack rührt von Buttersäuregährung her), je nach dem Alter mehr oder weniger dickflüssig, enthält das Caseïn in feiner Vertheilung. Analysen ergaben:

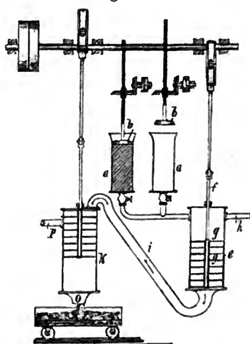
	Kumys, bereitet mit Hefe 1 : 4, nach Gährung von Stunden:				Kumys, bereitet mit Hefe 1 : 10, nach Gährung von Stunden:				
	8.	14.	36.	84.	12.	36.	48.	84.	96.
Freie Kohlensäure .	0,095	0,248	0,345	0,668	0,066	0,259	0,433	0,589	0,750
Alkohol	0,989	1,238	1,526	2,010	0,801	1,243	1,396	1,588	2,000
Milchsäure . . .	0,548	0,714	0,795	0,912	0,423	0,786	0,884	0,894	0,928
Caseïn	1,297	1,164	1,069	0,952	1,264	1,187	1,005	1,032	0,990
Albumin	0,399	0,402	0,417	0,398	0,408	0,426	0,414	0,402	0,399
Acid-Albumin . .	0,104	0,133	0,177	0,194	0,107	0,121	0,183	0,176	0,187
Hemi-Albuminose .	0,629	0,649	0,656	0,659	0,627	0,649	0,640	0,656	0,681
Milchzucker . . .	3,672	2,987	2,373	0,932	3,991	3,238	2,752	2,573	1,526
Asche	0,313	0,312	0,314	0,320	0,321	0,320	0,324	0,322	0,331
Trockensubstanz .	8,721	8,104	7,497	6,328	8,972	8,410	8,027	7,710	7,108

Butter. Beim Verbuttern von Rahm ist nach H. Tiemann (Milchzg. 1895, 383) das Ansäuern mit Milchsäure vortheilhaft.

Rahmansäuerung mittels Reincultur und Pasteurisirung bewährt sich nach G. Bähncke (Milchzg. 1895, 119), wenn nur die Reincultur aus einer bewährten Fabrik stammt.

Die Balance-Centrifuge untersuchte Hittcher (Milchzg. 1894, 749). — Versuche mit Melotte's Handcentrifuge hat P. Vieth (Milchzg. 1895, 252) ausgeführt.

Fig. 160.



Kühlvorrichtung für Butter. Dieselbe wird nach A. F. Luez und A. F. Beyer (D. R. P. Nr. 82 266) durch gekühlte Röhren gepresst.

Herstellung von Kunstbutter. Nach J. H. Theberath (D. R. P. Nr. 83 553 u. 83 820) wird das Oleomargarin aus einem Cylinder *a* (Fig. 160) mittels eines beweglichen Kolbens *b* in den Behälter *e* befördert, und in letzterem mit der durch Rohr *h* eintretenden Milch bei einer unterhalb des Schmelzpunktes des Oleomargarins liegenden Temperatur mittels einer hin- und herbewegbaren Stange *f*, an welcher durchlochte Scheiben *g* befestigt sind, gehörig durchgearbeitet. Die so hergestellte rahmartige Mischung wird durch Leitung *i* in den Kühlcylinder *k*, der ebenso eingerichtet ist wie der Cylinder *e*, gepresst und in *k* durch kaltes Wasser, welches bei *p*

eintritt, auf etwa 10° heruntergekühlt. Um bei der Abkühlung des Rahmgemisches eine Verdünnung des Rahmes durch direct zugeführtes kaltes Wasser zu vermeiden, kann auch eine indirecte Kühlung stattfinden. Die hin- und herbewegbare Stange *f* wird alsdann durch eine hohle Stange ersetzt, an welcher hohle, mit hindurchgehenden Rohren ausgestattete Kolben befestigt sind. Dem untersten dieser Kolben wird Kühlwasser zugeführt, dieses steigt dann durch den Hohlraum der Stange von Kolben zu Kolben aufwärts und tritt oben aus.

Margarinefrage wird besprochen von Hucho (Milchzg. 1895, 199), — Soxhlet (Milchzg. 1895, 265), — E. Frank (Z. angew. 1895, 126) und Schwarz (Z. angew. 1895, 591). — G. Bruylants (Milchzg. 1895, 698) hebt mit Recht hervor, eine Beschränkung der Margarine würde wesentlich dem amerikanischen Schmalz zu Gute kommen.

Butterprüfung. E. Sell (Arb. K. Gesundheitsamt 11, 472) prüfte sehr eingehend das Brullé'sche Verfahren der Silbernitratprobe und die Probe mit dem Oleogrammeter. (Vgl. Z. angew. 1895, 652.)

Butteruntersuchung besprechen B. Fischer (Z. angew. 1895, 243), — C. Zeis (Ph. Centrh. 1895, 433), — E. Polenske (Z. angew. 1895, 581), — N. Wender (Z. Nahrung. 1895, 165), — C. Killing (Z. angew. 1895, 102), — F. v. Görne (Ph. Zg. 1895, 537) und J. Rolffs (Ph. Zg. 1895, 472).

Käse. Caseïn der Kuhmilch bespricht Söldner (Z. angew. 1895, 370).

Gerinnung der Milch durch Labflüssigkeit untersuchte E. Gutzeit (Milchzg. 1895, 745). Darnach ändert sich das specifische Gewicht der Milch unter der Einwirkung von Lab (so lange keine Scheidung in Bruch und Molken eingetreten) nicht. Sofort nach Zusatz von Lab zur Milch beginnt die Zähflüssigkeit zu wachsen. Misst man die Stärke der Labflüssigkeit und die Höhe der Temperatur, deren Einwirkung auf die Gerinnung der Milch bekanntlich innerhalb gewisser Grenzen einander umgekehrt proportional ist, so gegeneinander ab, dass die Gerinnungsdauer dieselbe bleibt, so verhält sich die Zunahme der Viscosität derart, dass sie unter dem Einfluss starker Lablösung (bei niederer Temperatur) sofort sehr merklich, aber im weiteren Verlauf des Processes verhältnissmässig wenig beschleunigt ist, unter dem Einfluss stark verdünnter Labflüssigkeit (bei hoher Temperatur) anfangs wenig beträchtlich ist, um dann aber rapid zu steigen.

Reifungsprocess des Emmenthaler Käses untersuchte E. v. Freudenreich (Schweiz. Landw. Jahrb. 1894). Darnach sind die vielfach als Hauptfactoren bei der Reifung des Käses angesehenen, die Gelatine verflüssigenden Bacillenarten (Tyrothrix, Kartoffel- oder Heubacillen) im Käse und gewöhnlich auch in der Milch wenig zahlreich. Weit entfernt, sich im Käse zu vermehren, scheinen sie, selbst in grossen Mengen demselben zugesetzt, rasch abzusterben, ausser wenn sie in

Sporenform zugesetzt werden, in welchem Falle sie länger am Leben bleiben, jedoch ohne sie zu vermehren. Der verkästen Milch zugesetzt, scheinen sie die Reifung weder zu bewirken noch dieselbe zu begünstigen. Wahrscheinlich spielen bei der Reifung verschiedene Milchsäurefermente die Hauptrolle, wenn nicht gar die alleinige Rolle, wenigstens bei den Emmenthaler Käsen. In den Weichkäsen nehmen dagegen Oïdium lactis und auch Hefen an der Reifung Antheil.

Herstellung von Emmenthaler Käse. Nach F. Schaffer (Landw. Jahrb. 9, 93) ist das sogen. Nachwärmen für die gute Beschaffenheit des Emmenthaler Käses wesentlich.

Verdauungsproducte des Caseïns untersuchte W. v. Moraczewski (Z. physiol. 20, 28).

Fettbestimmung im Käse nach O. Henzold (Milchzg. 1895, 729).

Fleisch und Fleischwaaren.

Apparat zum Pökeln von Fleisch unter Druck von H. Averkamp (D. R. P. Nr. 82 862). — Vorrichtung zum Transport von Fischen u. dgl. in gefrorenem Zustande von A. Römpler (D. R. P. Nr. 81 841).

Zur Herstellung von Fleischbrot wird nach A. Brunn (D. R. P. Nr. 79 962) Fleischfaser mit Säure behandelt, aus der so erhaltenen Lösung werden die Eiweisskörper durch Neutralisiren ausgefällt und gewünschtenfalls gemeinschaftlich mit Fleischsaft, mit Mehl oder sonstigen Zusätzen zu Back- oder Teigwaare verarbeitet. Wenn man Fleischsaft zur Herstellung von Fleischbrot mitbenutzen will, so wird Fleisch in Fleischfaser und Fleischsaft zerlegt und die Fleischfaser wie oben behandelt. Hierauf werden der Fleischsaft und die ausgefällten Fleischfaserbestandtheile mit Mehl, u. U. unter sonstigen Zusätzen, zu Back- oder Teigwaare verarbeitet.

Fleischpulver. Nach dem Zusatzpat. 80 901 wird der Fleischfaserniederschlag direct oder in getrocknetem Zustande verwendet. Man kann ihn aber auch in nasser bez. trockener Form, abgesehen von dem durch das Hauptpatent geschützten Mehlzusatz, mit sonstigen Zusätzen, welche zu seiner Haltbarkeit oder Verwendbarkeit zum Zwecke des Consums beitragen, versehen.

Zur Herstellung von Blutalbumin wird nach O. Finsen (D. R. P. Nr. 84 551) frisches, durch Peitschen von Fibrin befreites Blut mit 6mal so viel Wasser gemischt, dem 5 g Citronensäure für jedes Liter Blut hinzugesetzt wurden. Darnach wird die Mischung bis zu etwa 90° erwärmt und etwa 1/4 Stunde lang bei dieser Temperatur erhalten. Der hierdurch auscoagulirte Eiweissstoff wird abgesiebt und sehr sorgfältig mit Wasser ausgewaschen. Durch Ausschleudern wird die Masse darauf von der überflüssigen Flüssigkeit befreit und in der Luftleere bei etwa 45° eingetrocknet. Die so hergestellte spröde Masse ist allerdings

noch von brauner Farbe (chocoladenfarbig), aber ohne Geschmack. Sie wird schliesslich sehr fein gepulvert, um als Nahrung zu dienen.

Somatose aus Fleisch, hergestellt von den Farbenfabriken Friedr. Bayer & Cp. in Elberfeld, enthält die Eiweissstoffe in löslicher Form, und zwar hauptsächlich als Albumose. Dieselbe besitzt folgende Zusammensetzung:

Wasser	15,25	Proc.	
Asche	4,2	„	(mit 0,096 P_2O_5)
Gesammt-N-Substanz	77,15	„	bestehend aus:
Albumose	73,85	„	
Pepton	2,76	„	

Gerinnung der Eiweissstoffe des Fleisches beim Erhitzen. Nach J. H. Milroy (Arch. Hygiene 25, 154) gerinnen die Albuminate des gesalzenen oder mit Essigsäure versetzten Fleisches rascher als die des frischen Fleisches.

Fettes Fleisch. Nach H. Steil (Pflügers Arch. 61, 343) lassen sich Mittelwerthe vom Fettgehalt des Fleisches überhaupt nicht aufstellen, sondern es ist in jedem einzelnen Falle eine besondere Analyse erforderlich.

Giftiges Fleisch. Nach E. Vallin (Rev. Hyg. 1895, 473) veranlasst das Fleisch von Kälbern, welche an Septicopyämie oder an Pneumoenteritis gelitten haben, Vergiftungen. Das rohe oder ungenügend gekochte Fleisch kann durch den Gehalt an pathogenen Keimen gefährlich werden, aber auch anhaltendes Kochen beseitigt die Gefahr nicht, da namentlich bei längerer Dauer der Krankheit Toxine vorhanden sind, welche durch Kochen nicht zerstört werden.

Fleischuntersuchung. Nach Baumert (Z. angew. 1895, 620) beruht die chemische Ermittelung des Pferdefleisches auf seinem hohen Gehalt an Glycogen, von dem wohl auch die klebrige Beschaffenheit und der süsse Geschmack des Perdefleisches herrührt. Niebel bestimmt dasselbe nach Ueberführung in Traubenzucker mittels Fehling'scher Lösung und sieht den Nachweis von Pferdefleisch als erbracht an, wenn der auf obige Weise ermittelte Gehalt an Glycogen und anderen reducirend wirkenden Substanzen den Betrag von 1 Proc. der entfetteten Fleischtrockensubstanz übersteigt. Pferdefleischwurst übertrifft in dieser Beziehung andere Fleischwürste um etwa das Elffache. Viel einfacher ist der Nachweis des Pferdefleisches nach der Reaction von Bräutigam und Edelmann, wonach die zu prüfende Fleischprobe (50 g) mit Wasser (200 cc) eine Stunde gekocht, die filtrirte Brühe auf die Hälfte eingedampft und nach Entfernung von Eiweiss mittels verdünnter Salpetersäure mit Jodwasser überschichtet wird. Pferdefleisch liefert hierbei vermöge seines hohen Glycogengehaltes eine burgunderrothe Zone.

Verschiedene Fleischextracte untersuchte A. Stutzer (Z. angew. 1895, 157). Darnach sind die Fleischextracte der Compagnie Liebig und Kemmerich nicht nur Genussmittel, sondern

sie haben durch ihren Gehalt an Albumosen und Peptonen auch einen nicht unbeträchtlichen Nährwerth, auf welchen bisher nicht genügend hingewiesen worden ist. Die Bovrilfabrikate besitzen keineswegs den Nährwerth, den die Hersteller derselben in ihren Reclamen behaupten. Die Bovrilfabrikate enthalten Stoffe beigemengt, welche als minderwerthig betrachtet werden müssen (Kochsalz, Leim, Fleischpulver). Auch ist der Wassergehalt der extractförmigen Bovrilfabrikate ein viel zu hoher.

Liebig's Fleischextract untersuchte A. Stutzer (Z. angew. 1895, 529).

Organische Substanz	58,20 Proc.		
Wasser	31,90		
		darin: Kali	4,66 Proc.
Salze	9,90	Phosphorsäure	2,74
		Chlor	0,80
Stickstoffgehalt	9,87 Proc.		

Vom Stickstoff sind vorhanden in Form von:

Albumosepepton	1,49 Proc.	(×6,25 = 9,31)	32,43
Pankreaspepton	3,70	(×6,25 = 23,12)	
Fleischbasen und Zersetzungsproducte des Fleisches, löslich in Alkohol	2,15		
Fleischbasen und dergl., nicht löslich in Alkohol	0,93		
Unverändertes Eiweiss	0,13	(×6,25 = 0,92)	
Leim	1,13	(×6,25 = 6,95)	
Ammoniaksalze	0,34		

Zur Bestimmung des Leims in Fleischextracten und Handelspeptonen werden nach A. Stutzer (Z. anal. 1895, 568) von trocknen und extractförmigen Fabrikaten 5 bis 7 g, von flüssigen 20 bis 25 g in Stanniolschalen abgewogen. Man gibt unter Umrühren mit einem kleinen Glasstabe so viel heisses Wasser hinzu, dass das Extract eben gelöst ist. Nun wird so viel, durch Absieben von feinem Staub befreiter, vorher ausgeglühter Sand hinzugegeben, dass dieser die Flüssigkeit vollständig aufsaugt. In einem doppelwandigen Wassertrockenschranke wird das Extract vollständig getrocknet, sodann der Sand mit dem Extract in einer Reibschale zerrieben, die Stanniolschale mittels einer Scheere in schmale Streifen geschnitten und alles in ein Becherglas gebracht. Hier extrahirt man die Substanz viermal hintereinander mit je 100 cc absolutem Alkohol, indem man den überstehenden, schwach getrübten Alkohol durch ein Asbestfilter giesst und dabei von dem Unlöslichen möglichst wenig auf's Filter bringt. Nun richtet man sich einen grösseren Behälter mit Eis her. In einen Kochkolben bringt man 100 g Alkohol, ungefähr 300 g Eis und so viel destillirtes kaltes Wasser, dass das Gesammtgewicht dieser Bestandtheile 1 k beträgt. Dieser Kolben wird in dem erwähnten Behälter in's Eis gesetzt und daneben 4 Bechergläser, bezeichnet b, c, d, e. Die Bezeichnung a erhält das Becherglas, welches den mit Alkohol extrahirten Sand nebst einge-

dunstetem Fleischextract, bez. Pepton, erhält. In dieses Becherglas, welches ebenfalls in Eis gestellt wird, giesst man ungefähr 100 cc der Alkohol-Eiswassermischung, deren Temperatur nicht mehr als + 5° betragen soll. Der Inhalt des Glases a wird nun 2 Minuten lang mittels eines Glasstabes gut umgerührt, sodann die über dem Sand befindliche Flüssigkeit in das Becherglas b abgegossen, indem man gleichzeitig ein Stückchen Eis zufügt, in das Glas a bringt man eine neue Portion von dem Alkohol-Eiswasser, rührt, giesst die Flüssigkeit in's Glas c ab und fährt mit dem Extrahiren und Decantiren fort, bis die über dem Sand befindliche Flüssigkeit vollständig farblos ist. In der Regel genügt eine viermalige Extraction. Nun beginnt die Filtration. Da der Leim die Poren der Papierfilter leicht verstopft, verwendet man besser Asbestfilter. In einen Trichter von ungefähr 7 cm oberem Durchmesser legt man eine gelochte Porzellanplatte von ungefähr 4 cm Durchmesser, bringt langfaserigen Asbest darauf und stellt durch Anfeuchten ein gutes Filter her. Man gebraucht 3 solcher Asbestfilter; durch das erste Filter giesst man die Flüssigkeit des Becherglases a, und zwar zunächst ohne den Bodensatz, bringt dann letzteren ebenfalls auf's Filter und wäscht das Unlösliche mit Alkohol-Eiswasser aus. Auf das zweite Filter bringt man das Unlösliche aus dem Becherglas c, durch das dritte filtrirt man den Rest der übrigen Flüssigkeit (d, e). Das Auswaschen wird fortgesetzt bis das Filtrat vollständig farblos ist. Gleichzeitig wird auch das Asbestfilter, welches vorher beim Abgiessen des absoluten Alkohol gebraucht wurde, mit der Alkohol-Eismischung ausgewaschen. Nun bringt man den in Glas a befindlichen Sand, sowie alle Asbestfilter nebst der darauf befindlichen Leimsubstanz in eine Porzellanschale, kocht den Sand und Asbest wiederholt mit Wasser aus, filtrirt, concentrirt die Filtrate durch Eindunsten und benutzt den Rückstand zur Bestimmung des Leimstickstoffs.

Conservirungsmittel für Fleisch und Fleischwaaren untersuchte Polenske (Arb. K. Gesundh. 11, 508). Das von Karl Stern in Wien in den Handel gebrachte dreifache Conservirungssalz enthielt:

Natron	15,50 Proc.
Chlor	1,81
Borsäure	40,40
Wasser	42,10

also wahrscheinlich eine Mischung von:

80 Th. krystallisirtem Borax,
17 „ krystallisirter Borsäure,
3 „ Kochsalz.

Conservirungssalz von G. Langbein & Cp. in Leipzig besteht aus:

Natron	23,36 Proc.
Schwefligsäure (SO_2)	19,80
Schwefelsäure (SO_3)	5,00
Kohlensäure	1,20
Wasser	51,00

was folgender Mischung entsprechen würde:

80 Th. krystallisirtes schwefligsaures Natrium,
20 „ krystallisirtes schwefelsaures Natrium
mit etwas Soda als Verunreinigung.

Suppenconserven untersuchte die Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel des österr. Apothekervereins (Sonderabdr.):

	I	II	III	IV	V
Asche	1,32	—	—	—	9,48
Fett	6,9	17,19	22,02	22,05	27,9
Ranziditätsgrad des Fettes	—	4,6°	5°	5,9°	3,76°
N-Substanz	13,12	18,4	17,31	15,5	15,89
Mikroskopischer Befund .	—	Erbsen und Paprika		Desgl. viel Schalentheile	Erbsen und Fleisch

I Suppenconserve von Kronberger in Budapest. — II und III von Eisler & Cp. — IV von der I. Wiener Braunmehl-Conservenfabrik. — V Erbswurst von R. Wagner & Cp.

Zusammensetzung des Fleischextractes. Untersuchungen von J. König und A. Bömer (Z. anal. 1895, 548) ergaben:

	v. Liebig's Fleischextract in Proc.		Kemmerich's Fleischextract in Proc.		Cibil's Fleischextract in Proc.	
	der Substanz	des Stickstoffs	der Substanz	des Stickstoffs	der Substanz	des Stickstoffs
Gesammtstickstoff . .	9,28	100	9,14	100	2,77	100
Davon in Form von:						
1. Löslichem Eiweiss	Spur	Spur	0,08	0,87	Spur	Spur
2. In 60- bis 64proc. Alkoholunlöslichen Stickstoff-Verbindungen	0,21	2,26	0,33	3,61	0,25	9,02
3. Albumosen . . .	0,96	10,34	0,21	13,24	0,70	25,27
4. Pepton	0 bis Spur		0 bis Spur		0	0
5. Fleischbasen . .	6,81	73,38	5,97	65,32	1,56	56,31
6. Ammoniak . . .	0,47	5,06	0,41	4,49	0,09	3,25
7. Sonstige Stickstoffverbindungen . .	0,83	8,96	1,14	12,47	0,17	6,15

Die bisherige Annahme, dass das Fleischextract neben den Extractivstoffen Leim enthalte, ist nicht zutreffend (Z. angew. 1896, 93).

Fleischconserven von Naumann untersuchte R. Hefelmann (Ph. Centrh. 1895, 652).

Zur Herstellung von Fleischpulver wird nach L. Bernegau (Apoth. Zg. 1895, 559) mageres, von Fett, Sehnen, Knochen u. dgl. befreites Fleisch in feine Streifen bez. Stückchen zerschnitten und mit einer Milchsäurelösung behandelt. Alsdann wird dasselbe in

geeigneter Weise getrocknet, mit 1 Proc. Milchzucker gemischt, vermahlen und durch Sichtmaschinen, wie bei den Leguminosen, gebeutelt. Der Rückstand wird zu Hundekuchen verarbeitet.

Austern enthalten nach A. Chatin und A. Müntz (C. r. 120, 1095) 1,8 bis 2,0 Proc. Phosphorsäure, bez. auf Trockensubstanz.

Kaffee, Thee, Cacao.

Entwickelung der Frucht und des Samens von Coffea arabica untersuchte T. F. Hanausek (Z. Nahrung. 1895, 293).

Brenner für Kaffee, Cacao u. dgl. von S. Feitler (D. R. P. Nr. 80 937).

Gerstenkaffee. Nach M. Martin (D. R. P. Nr. 82 128) wird geschälte Gerste mit warmem Wasser und dann mit Dampf bez. mit Dampf allein behandelt. Dadurch werden die Cellulóserückstände der Gerste gelöst und können durch einen Bürst- und Siebprocess entfernt werden. Gleichzeitig werden durch letztere Behandlung auch die Fettkörper der aufgelockerten Kleberschicht, sofern sie nicht schon während des Dämpfens mit dem Dampf oder durch das Condenswasser abgeführt wurden, von der Gerste getrennt. Die so behandelte Gerste wird hierauf geröstet. Vor dem Rösten kann die gedämpfte Gerste auch noch einer Quetschung mittels elastisch gelagerter Walzen unterworfen werden, wodurch die Einwirkung der Hitze beim Rösten auf das gelockerte Korn eine gleichmässigere und intensivere ist.

Kaffeeersatz. Nach Kathreiner's Malzkaffeefabriken (D. R. P. Nr. 81 537) können bei der durch Pat. 65 300 geschützten Herstellung von Kaffeesurrogaten aus Getreide und Malz diese Rohstoffe auch durch die üblichen zu Kaffeesurrogaten verwendeten Rohstoffe, wie Cichorien, Rüben, Feigen, Leguminosen aller Art, roh oder gekeimt, Erdnüsse u. s. w. ersetzt werden.

Kaffeerösten. Nach A. Monari und L. Scoccianti (Gazz. ital. 25, 115) enthalten die Röstproducte von Moccakaffee Pyridin, aber kein Methylamin und Trimethylamin.

Untersuchungen über den Gehalt der Kaffeebohnen an Fett, Zucker und Kaffeegerbsäure von E. Herfeldt und A. Stutzer (Z. angew. 1895, 469).

Die Beschwerung des gerösteten Kaffees durch fremde Stoffe hat nach A. Stutzer (Z. angew. 1895, 447) in vielen Gegenden Deutschlands in einer Weise zugenommen, die zu Bedenken Anlass gibt.

Kühlvorrichtung für Chocolade nach A. Horn (D. R. P. Nr. 80 104).

Eiweisshaltige Chocolade. Nach M. B. v. Donat (D. R. P. Nr. 82 434) feuchtet man die mit trocknem, gepulvertem oder stückigem Eiweiss versetzte Chocolade oder Cacaomasse mit einer leichtflüchtigen Flüssigkeit, welche Eiweiss nicht löst, wie Benzol, Ligroïn, Aether, Aceton, Methyl- oder Aethylalkohol an, verarbeitet die Masse dann weiter

und lässt schliesslich nach vollzogener Mischung die leichtflüchtige Flüssigkeit abdampfen oder verdunsten.

Cacao als Nahrungsmittel. Nach H. Cohn (Z. physiol. 1895, 1) wird Cacao in grösseren Mengen schlecht vertragen wegen seines hohen Fettgehaltes. Er empfiehlt daher, den Cacao, bevor er in den Handel kommt, möglichst weit zu entfetten. Die Ausnutzung des Eiweisses wird beeinträchtigt durch die Gerbsäure des Cacao.

Sonstige Nahrungs- und Genussmittel.

Conservirungsmasse für Nahrungsmittel von H. Paulsen (D. R. P. Nr. 78893) besteht aus Gelose, die mit Glycerin, u. U. noch mit anderen Fäulniss hemmenden Substanzen eingekocht wird.

Conservirung von Nahrungs- und Genussmitteln. Nach H. Oppermann (D. R. P. Nr. 80002) werden die Nahrungs- und Genussmittel in luftdicht verschliessbaren Behältern mit einer Lösung von Kochsalz, die mit Kohlensäure imprägnirt ist, u. U. unter Zusatz von Milchzucker und borsaurer Magnesia, oder mit einer Lösung von Milchzucker und borsaurer Magnesia bedeckt. Aus dem Behälter wird alsdann die Luft durch Kohlensäure ausgetrieben und der Behälter mit Kohlensäure, die u. U. unter Druck steht, gefüllt. Zum Pökeln von Fleisch wird eine Lösung von Kochsalz, Milchzucker und borsaurer Magnesia verwendet. Diese Flüssigkeit lässt man zunächst bei 10 bis 12° und hierauf bei 50 bis 60°, und zwar, je nach der Einwirkungsdauer mit grösserem oder geringerem Kohlensäuredruck, auf das Fleisch wirken. — An Stelle von Kohlensäure zum Austreiben der Luft aus den geschlossenen Behältern kann auch ein Gemisch von gasförmiger Kohlensäure und Essigsäure benutzt werden. — Geräucherte Fische u. dgl. werden conservirt, indem man sie mit einer 5- bis 6proc. Lösung von borsaurer Magnesia bestäubt und dann in luftdicht schliessbaren Behältern unter Austreibung der Luft mit einem Gemisch gasförmiger Kohlensäure und Essigsäure behandelt.

Conservirung von Nahrungs- und Genussmitteln nach H. Oppermann (D. R. P. Nr. 82516). Als Zusatz zu der nach dem Verfahren des Pat. 80002 verwendeten Kochsalzlösung wird ein Nährsalz benutzt, welches aus Milchzucker, doppelweinsaurem Kali oder doppelweinsaurem Natron, doppelphosphorsaurem Kali und kohlensaurer Magnesia besteht. Bei der Auflösung dieses Salzgemisches ergibt sich eine mehr oder weniger starke Kohlensäureentwickelung, so dass die Zuleitung von Kohlensäure behufs Imprägnirung der Lösung beschränkt werden oder wegfallen kann. Ein weitere Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, dass zuerst die Conservirung der Nahrungs- oder Genussmittel mittels einer heissen Lösung von Kochsalz und der im Pat. 80002 genannten Salze unter gleichzeitiger Einwirkung der aus dieser Lösung entwickelten oder in sie eingeleiteten Kohlensäure geschieht.

Darnach werden die Nahrungsmittel u. U. mit einer den Zutritt der Luft abhaltenden Hülle versehen. — Das angegebene Nährsalzgemisch kann auch durch ein Gemisch von Milchzucker, Weinstein und phosphorsaurer Magnesia ersetzt werden, welches unter Einleiten von Kohlensäure in Wasser gelöst wird.

Zur Herstellung vegetabilischer Extracte werden nach G. F. Meyer (D. R. P. Nr. 80 267) die zerkleinerten Vegetabilien mit etwa 20 Proc. Kochsalz gemischt, einige Zeit stehen gelassen und alsdann ausgepresst. Die so erhaltene Soole wird im Vacuum zur Dicke von Syrup concentrirt, durch Osmose von einem Theile des Kochsalzes befreit und alsdann zur Extractdicke eingedampft.

Um Kartoffeln haltbar zu machen, werden dieselben nach E. Sarfert (D. R. P. Nr. 83 562) entschält, in Stücke geschnitten, einige Minuten hindurch in eine siedende, etwa 5proc. Kochsalzlösung getaucht und unmittelbar darauf gedörrt.

Zum Aufbewahren von rohen Kartoffeln werden dieselben nach E. Sarfert (D. R. P. Nr. 82 447) in heisses mit 1 bis 2 Proc. Schwefelsäure oder 5 Proc. Natron versetztes Wasser getaucht und darauf lufttrocken zwischen Stücken gebrannten Kalkes eingebettet.

Dämpfapparat für Nahrungs- oder Futtermittel von E. Stoltze (D. R. P. Nr. 82 448).

Herstellung von leicht resorbirbaren Speisefetten. Nach E. Jahr und B. Münsberg (D. R. P. Nr. 84 236) wird ein auf 70° erhitztes Fett mit einer ebenfalls auf 70° erwärmten Lösung von Lävulose versetzt und beides innig miteinander vermischt, indem man gleichzeitig die Flüssigkeiten ununterbrochen umrührt und diese Bewegung bis zum Erkalten der Mischung fortsetzt. Man erhält auf diese Weise eine Masse, welche sich in Wasser von etwa 14° aufwärts durch Schütteln oder sonstige Bewegung zur Emulsion bringen lässt.

Herstellung von Pflanzen-Pepton aus den Rückständen der Stärkefabrikation. Nach L. Disque (D. R. P. Nr. 79 341) werden die kleberreichen Rückstände der Stärkefabrikation nach dem Auswaschen der in denselben zurückgebliebenen Stärke mit Papaïn behandelt, zum Zwecke die Eiweisskörper derselben durch Peptonisation leichter verdaulich zu machen. Das auf diese Weise erhaltene Pflanzen-Pepton wird aus seiner Lösung mit Kochsalz gefällt, abfiltrirt und eingetrocknet.

Zur Darstellung von geruch- und geschmacklosem Cocosnussöl leitet die Fabriques de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse (D. R. P. Nr. 79 766) in das geschmolzene Cocosnussöl bei Luftabschluss überhitzten Wasserdampf ein und lässt nach dem Verjagen der riechenden, mit dem Dampf flüchtigen Producte im Vacuum oder in einer Atmosphäre eines indifferenten Gases erkalten.

Das Schwarzwerden von Gemüseconserven in Weissblechdosen. A. Rössing (Z. anal. 1896, 38) findet, dass weder die Beschaffenheit des Materials der Büchsen noch die Gummidichtungsringe, sondern vielmehr die Gemüse selbst die Veranlassung zum Schwarzwerden

geben. Die in den letzteren, namentlich in Erbsen, enthaltenen natürlichen Schwefelverbindungen sind so zersetzlicher Natur, dass auch in den Fällen, wo man die Conserven selbst für völlig tadellos erklären muss, ein in dieselben getauchtes Silberblech nach kurzer Zeit durch Bildung von Schwefelsilber dunkel gefärbt wird. Es ist deshalb sehr häufig zu beobachten und durchaus nicht zu beanstanden, dass die Wandung der Dosen mehr oder weniger dunkel gefärbt ist. Der Grad der Färbung richtet sich ganz nach dem Schwefelgehalt der conservirten Gemüse, bez. nach dem Grade der Reife derselben. Erbsen zeigen in allen Fällen mehr Färbung als Spargel, bei Bohnen ist Bildung von Schwefelzinn noch nicht beobachtet, da dieselben ganz geringe Mengen von Schwefel enthalten und in viel unreiferem Zustande zur Conservirung gelangen als junge Erbsen. Die Schwarzfärbung darf nur nicht soweit gehen, dass in Folge einer zu starken Bildung von Schwefelzinn sich solches auch auf den Gemüsen absetzt und dieselben unansehnlich macht.

Borsäuregehalt von Obst bestimmte E. Hotter (Z. Nahrung. 1895, 1):

Obstsorte	Procent-Gehalt der Asche an Borsäure	100 000 Th. Frisch-substanz enth. Theile Borsäure	100 000 Th. Trocken-substanz enth. Theile Borsäure
Graue Herbstreinette	0,58	1,6	12
Eisäpfel	0,24	0,7	5
Taffetäpfel	0,13	0,4	2,9
Wilder Apfel	0,17	0,9	4,7
Salzburger Birnen	0,53	1,9	11,4
Herbstbutterbirnen	0,33	0,8	6,0
Mispel	0,29	1,8	7,5
Feigen	0,06	1,5	2,2

Kupferhaltige Nahrungsmittel. K. B. Lehmann (Arch. Hygiene 24, 1) empfiehlt, die Proben unter Schwefelsäurezusatz zu veraschen, den Rückstand in Salpetersäure zu lösen, mit Ammoniak schwach alkalisch zu machen, mit Salzsäure anzusäuern und mit Schwefelwasserstoff zu fällen. Der Niederschlag wird geglüht, in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt und das Kupfer colorimetrisch bestimmt. Es werden nun eine grosse Anzahl von Analysen mitgetheilt, auch die Kupferaufnahme verschiedener Nahrungsmittel besprochen.

Das Kupfern grüner Conserven ist nach Ausführungen von E. Utescher (Ph. Centrh. 1895, 88) in Deutschland verboten.

Zur Mutterkornfrage macht T. F. Hanausek (Z. Nahrung. 1895, 229) Bemerkungen gegen Möller.

Typhusbacillen im Hühnerei. Piorkowski (Arch. Hygiene 25, 145) zeigt, dass ebenso, wie dies bereits für einige saprophytische Bakterienarten und für den Choleravibrio festgestellt war — auch dem Typhusbacillus die Fähigkeit zukommt, unter geeigneten Bedingungen die unverletzte Schale des Hühnereies zu durchwandern und in das Innere des Eies einzudringen.

Untersuchung von Schweinefett besprechen M. Mansfeld (Z. Nahrung. 1895, 200) und E. Späth (Forsch. Lebensm. 1895, 226), — R. Hefelmann (Ph. Centrh. 1895, 231) die Bestimmung der Köttstorfer'schen Verseifungszahl.

Fällungsmittel für Albumosen ist nach A. Bömer (Z. anal. 1895, 562) Zinksulfat in gesättigter Lösung.

Unschädliche Theerfarben zum Färben von Zuckerwaaren, Liqueuren u. dgl. M. Gruber (Oesterr. Sanitätswesen 7, Nr. 48) berichtet über ein Gutachten des obersten Sanitätsrathes. Erwägt man, dass geringe Mengen der Theerfarben bei ihrer intensiven Färbekraft grosse Massen von Canditen und Flüssigkeiten zu färben im Stande sind, so kommt man zu dem Schlusse, dass wahrscheinlich alle vollkommen reinen Theerfarben zum Färben dieser Genussmittel zugelassen werden könnten. Der oberste Sanitätsrath hielt es jedoch für vorsichtig, der Regierung zu empfehlen, nur solche reine Theerfarben zur Färbung dieser Genussmittel zuzulassen, deren Unschädlichkeit durch experimentelle Untersuchungen sichergestellt ist. Als solche erwiesenermaassen unschädliche Theerfarben wurden genannt:

Fuchsin (Rosanilinchlorhydrat); Säurefuchsin, Fuchsin S, auch Rubin genannt (das saure Natrium- oder Calciumsalz der Rosanilindisulfosäure); das Roscellin, auch Roccellin oder Echtroth (Sulfo-Oxyazonaphtalin); das Bordeaux- und Ponceauroth (Producte der Verbindung β-Naphtoldisulfosäuren mit Diazoverbindungen des Xylols und höherer Homologen des Benzols); die Phtaleïne: Eosin (Tetrabrom-Fluoresceïn), Erythrosin (Tetrajod-Fluoresceïn), Phloxin (Tetrabrom-Dichlor-Fluoresceïn); Anilinblau (Triphenylrosanilin); das Alizarinblau $C_{17}H_9NO_4$; das Wasserblau (Sulfosäuren des Triphenylrosanilins); die Induline (Sulfosäuren des Azodiphenylblau und seiner Derivate); das Säuregelb R oder Echtgelb R (Amido-Azobenzolsulfosaures Natrium); das Tropäolin 000 oder Orange I (Sulfoazobenzol-α-Naphtol); das Malachitgrün (Tetramethyl-diamido-triphenyl-carbinol-Chlorhydrat); endlich das Methylviolett (Hexa- und Penta-methyl-Pararosanilin-Chlorhydrat).

Im Sinne dieses Gutachtens hat die Regierung durch Verordnung vom 19. September v. J. die Verwendung der genannten Farben zur Färbung von Canditen und gewohnheitsmässig gefärbten, an sich farblosen Liqueuren unter gewissen Cautelen zugelassen. (Vgl. Z. angew. 1895, 24.)

Mikroskopie des Honigs bespricht K. Dieterich (Ph. Centrh. 1895, 592), — Filsinger (Ph. Centrh. 1895, 206) die Unterscheidung von Kunst- und Naturhonig, — M. Bottler (Z. Nahrung. 1895, 69) die Beurtheilung von Honig.

Nachweisung von Abrastol in Nahrungsmitteln nach M. Bellier (Mon. sc. 1895, 191; Z. angew. 1895, 216).

Pefferuntersuchung. W. Busse (Mitth. Gesundheitsamt 9, 505) zeigt, dass die meisten bisher für die Werthbestimmung des Pfeffers vorgeschlagenen analytischen Methoden belanglos sind, da die dabei berücksichtigten Stoffe: Wasser und ätherisches Oel, Mineralbestandtheile, Alkalien und Phosphorsäure, alkohollösliche Extractivstoffe, dem Samen und der Fruchtschale gemeinsam sind; auch der Werth der Cellulose- und Dextrosebestimmung muss in Frage gestellt werden. Dagegen finden sich braune Pigmentkörper nur in den Pfefferschalen, so dass die quantitative Bestimmung dieser für die Güte des Pfeffers maassgebend ist. Zur Isolirung dieser erwiesen sich die Bleiverbindungen als sehr verwerthbar. (Vgl. Z. angew. 1895, 215.)

Vanille, Anbau und Handel bespricht W. Krebs (Ph. Centrh. 1895, 487).

Paprika wird nach A. Vogl (Z. Nahrung. 1895, 377) sehr oft mit Maismehl verfälscht.

Myristicaceen und ihre Arillen. Vergleichende anatomische Studien von A. Tschirch (Arch. Pharm. 233, 443), besonders auch der Muscatnüsse.

Muscatnüsse und deren Untersuchung bespricht eingehend W. Busse (Arb. K. Gesundh. 11, 390).

Zusammensetzung der Prüfungs-Commissionen für Nahrungsmittel-Chemiker in Preussen. Vom 10. Mai 1895. (Reichs-Anz. Nr. 115; Z. angew. 1895, 367.)

Futtermittel.

Herstellung einer Kartoffelconserve für Gewerbe und Fütterungszwecke. Nach C. Pieper (D. R. P. Nr. 80 976) werden die rohen Kartoffeln ganz oder grob zerschnitten unter starkem Druck in hydraulischen oder kräftig wirkenden mechanischen Pressen entwässert, und das Pressgut wird alsdann mittels eines Stromes trockener Luft von etwa 25° nachgetrocknet.

Pressfutter. Nach M. K. Westcott (D. R. P. Nr. 81 708) wird das Futter in Blöcke gepresst, bei noch bestehendem Pressendruck in umklammernde Rahmen eingeschlossen und hierauf, ohne dass die Rahmen entfernt werden, in Trockenkammern auf hohe Temperatur (177 bis 232°) erhitzt. Das so getrocknete Pressfutter behält nach dem Abkühlen und Befreien von den umschliessenden Rahmen seine Blockform dauernd bei.

Um Heu, Stroh u. dgl. Futterstoffe in gepresstem Zustand haltbar zu machen, werden nach D. A. Fyfe (D. R. P. Nr. 79 933) die gepressten Stoffe in einem dampfdicht geschlossenen Gefäss indirect erhitzt, und das Gefäss wird luftleer gepumpt. Darauf wird, eventuell unter Aufrechthaltung des indirecten Erhitzens, gespannter Dampf in das Gefäss eingeleitet und schliesslich die Feuchtigkeit unter nochmaliger Benutzung der Luftpumpe entfernt.

Futtermittel aus Torf und Melasse. Nach A. Wagner (D. R. P. Nr. 79 932) wird Torf zerkleinert und mit Melasse oder anderen zuckerhaltigen Flüssigkeiten vermischt, wobei die Melasse erwärmt wird. Der Torf kann auch mit Melasse imprägnirt werden. Das erhaltene Product wird in beliebige Formen gepresst oder in Säcke oder dergleichen verpackt.

Viehfutter-Dämpfapparat von Weber & Cp. (D. R. P. Nr. 84 068).

Verfahren zur Anreicherung fettarmer Stoffe mit vegetabilischen Fetten oder Oelen nach R. Schmidt (D. R. P. Nr. 77 824) besteht darin, dass fettreiche Stoffe mit einer die Fette lösenden Flüssigkeit

getränkt und nach dem Abschleudern des überschüssigen Lösungsmittels mit den fettarmen Stoffen in einer Presse zu einer festen Masse verbunden werden.

Mais und Hirse. W. Bersch (Landw. Vers. 45, 85 u. 103) stellt die bez. Analysen zusammen.

Baumwollsaatmehl. Nach Versuchen von v. Dobeneck (Landw. Vers. 45, 395) erscheinen im Handel sogen. „doppeltgesiebte" Baumwollsaatmehle der allerverschiedensten Feinheitsgrade; es wurden an Gehalt an groben Bestandtheilen ($<{}^1/_2$ mm Durchmesser) Schwankungen von 5 bis 50 Proc. beobachtet und zwar hatten von 31 untersuchten Proben:

0 bis 10 Proc.	grobe	Bestandtheile	3 = 10 Proc.
10 „ 20	„	„	9 = 29
20 „ 30	„	„	6 = 19
30 „ 40	„	„	6 = 19
über 40	„	„	7 = 22

Bestimmung der Cellulose in Futtermitteln u. dgl. beschreibt G. Lange (Z. angew. 1895, 561).

Bestimmung der Rohfaser in den Futterstoffen. A. Stift (Oesterr. Zucker. 1895, 35) empfiehlt das Verfahren von Holdefleiss mit einer Abänderung. (Vgl. Z. angew. 1895, 555.)

Die Bestimmung von Holzfaser in Futtermitteln führt A. P. Aitken (Anal. 1895, 35) in der Weise aus, dass er die Extraction mit Säuren und Alkalien in Bechergläsern, welche mit Uhrgläsern bedeckt werden, vornimmt; doch erhitzt er nicht über freier Flamme, sondern mittels eines sich selbst regulirenden Dampfbades. Die Extraction erfordert zwar ein wenig mehr Zeit, bedarf aber keiner Ueberwachung, da weder ein Schäumen stattfindet, noch der Concentrationsgrad der Flüssigkeit durch Verdunsten wesentlich geändert werden kann.

Die Sticktoffbestimmung im Baumwollsaatenmehl nach Verhandlungen der landwirthschaftl. Versuchsstationen. Die Uebereinstimmung ist im Grossen und Ganzen recht gut, denn die höchste Abweichung vom Mittel beträgt + 0,14 und + — 0,17. Man könnte sich daher beruhigen, wenn nicht von der Versuchsstation Münster folgende Zahlen erhalten worden wären:

Nach 5stündigem	Kochen	8,00	Proc.	Stickstoff
„ 10 „	„	8,03	„	„
„ 15 „	„	8,39	„	„
„ 20 „	„	8,42	„	„

Aehnliche Resultate wurden auch von anderen Versuchsstationen erhalten, so dass nicht zu leugnen ist, dass bei längerem Kochen in einigen Fällen in der That höhere Resultate als bei kürzerem Kochen erzielt wurden. Auch bei anderen stickstoffärmeren Futtermitteln wurden bei mehr als 3stündiger Kochdauer einige Hundertstel Procente Stickstoffe mehr erzielt. (Vgl. Z. angew. 1895, 602.)

Künstliche Verdauung stickstoffhaltiger Futterstoffe durch Pepsinlösung prüften A. Köhler, F. Barnstein und W. Zielstorff (Landw. Vers. 45, 193). Nach dem Kühn'schen Verfahren werden 2 g des lufttrocknen, fein gemahlenen Futterstoffes zunächst mit 500 cc Pepsinlösung unter allmählichem Zusatz von Salzsäure, bis die Verdauungsflüssigkeit am Schluss des Versuches 1 Proc. enthält, 48 Stunden bei Blutwärme digerirt, der Rückstand wird alsdann auf einem Filter von bekanntem Stickstoffgehalt gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und schliesslich mit Alkohol und darnach mit Aether extrahirt. Bei den Versuchen wurden alle 2 Stunden 1,74 cc einer 11proc. Salzsäure zu der 0,2 Proc. HCl enthaltenden Pepsinlösung zugesetzt, bei anderen Bestimmungen dagegen wurden bei Beginn des Versuches 15 cc und nach 24 Stunden 25 cc der 11proc. Salzsäure der Verdauungsflüssigkeit zugefügt. In beiden Fällen enthielt die letztere 1 Proc. HCl am Schluss; beide Verfahren gaben dasselbe Ergebniss, so dass letzteres vorzuziehen ist.

Verdaulichkeit der Pentosane in Futtermitteln untersuchte H. Weiske (Z. physiol. 1895, 489). Versuche ergaben, dass die beiden Versuchsthiere die in ihrem Futter enthaltenen Pentosane ungefähr gleich hoch verdaut hatten, und gelangten durch die beiden Hammel durchschnittlich 65,1 Proc. von den im Heu und Hafer enthaltenen Pentosanen zur Verdauung. Bei den Fütterungsversuchen mit Kaninchen stimmen die Verdauungscoëfficienten für die Pentosane annähernd überein und betragen im Mittel 53,81 Proc. Die im Hafer enthaltenen Pentosane scheinen demnach, ein ungefähr gleiches Verdauungsvermögen bei Schafen und Kaninchen vorausgesetzt, etwas weniger verdaulich zu sein als diejenigen des Wiesenheues.

Bestimmung des Furfurols aus Pentosen und Pentosanen. Versuche von B. Welbel und S. Zeisel (Monat. Chem. 1895, 283) über die Condensation von Furfurol mit Phloroglucin. (Vgl. Z. angew. 1895, 678.)

Pentosen- und Pentosanbestimmung. A. Stift (Oesterr. Zucker. 1895, Sonderabdr.) hat mit dem Verfahren von Tollens weitere Versuche ausgeführt. Zur Berechnung des Furfurols diente die Formel: Hydrazon $\times$ 0,516 + 0,0104. Die Pentosenzahl erhält man durch Multiplicationen der Furfurolprocente mit 2,09, und die Pentosanzahl durch Multiplication mit 1,84. In der folgenden Tabelle (siehe S. 949) sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Mit Ausnahme der Zuckerrüben wurden die Bestimmungen durchwegs in der frischen Probe vorgenommen und genügte die eingewogene Menge von 2,5 g vollständig. (Vgl. Z. angew. 1895, 393.)

Werth der Kohlenhydrate. Nach E. Emmerling (Landw. Vers. 45, 345) geschieht bei denjenigen Futtermitteln, in welchen die Kohlenhydrate als Werthbestandtheile anzuerkennen sind, die Berechnung der Geldwerthe der Nährstoffe bez. des etwaigen Entschädigungsbetrages auf Grund des Verhältnisses 3 : 3 : 1 für 1 k Proteïn : Fett : Kohlenhydrat.

Material	Pentose = Furfurol × 2,09 Proc.	Pentosan = Furfurol × 1,84 Proc.	Gesammtmenge der stickstofffreien Extractivstoffe	
Wiesenheu I (Bosnien)	20,86	18,36	43,16	
„ II „	21,64	19,06	50,43	
Melassefutter I . . .	15,93	14,02	43,87	darin 26,00 Proc. Zucker
„ II . . .	15,88	13,98	47,49	darin 29,09 Proc. Zucker
Rapskuchen	11,50	10,12	30,77	
Rüben I	2,09	1,84	17,36	darin 13,10 Proc. Zucker
„ II	2,26	1,99	19,93	darin 15,84 Proc. Zucker
„ III	2,22	1,95	21,63	darin 17,70 Proc. Zucker
„ IV	2,12	1,88	20,75	darin 17,28 Proc. Zucker
„ V	1,96	1,73	20,43	darin 15,48 Proc. Zucker
Leindotterkuchen . .	9,07	7,99	33,35	
Malzkeime	14,12	12,44	46,82	darin 30,20 Proc. Stärke und 2,86 Proc. Maltose
Reisfuttermehl . . .	5,73	5,04	53,89	darin 46,66 Proc Stärke
Gerstenschrot . . .	7,96	7,01	56,25	darin 48,33 Proc. Stärke
Sesamkuchen	3,87	3,40	30,95	
Pferdebohnen . . .	3,43	3,02	53,44	mit 42,42 Proc. Stärke

Neue Bücher.

Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte. 11. Bd. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 10 Mk.

Vorliegendes Heft 2 enthält verschiedene bakteriologische Arbeiten und besonders eine sehr eingehende Untersuchung von K. Windisch über Kirschbranntwein. Die „Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte“ sind daher auch für Chemiker wichtig und empfehlenswerth.

Das Schlussheft enthält werthvolle Arbeiten von E. Sell und Polenske über Butter, ferner über Wasser, Wein, Formaldehyd u. dgl. Es ist besonders allen Nahrungsmittelchemikern zu empfehlen.

J. Ephraim: Sammlung der wichtigsten Originalarbeiten über Analyse der Nahrungsmittel. (Leipzig, J. A. Barth.) Pr. 6 Mk.

Wohl im Hinblick auf die Ostwald'schen Klassikerveröffentlichungen werden hier die bez. Arbeiten über Nahrungsmitteluntersuchung zusammengestellt. Für diese liegt ein allgemeines Bedürfniss doch wohl nicht vor, da diese Arbeiten erst in den letzten Jahren in leicht zugänglichen Zeitschriften erschienen sind. Wem aber diese nicht erreichbar sind, dem wird diese Zusammenstellung von Nutzen sein.

O. Hammerstein: Lehrbuch der physiologischen Chemie. 3. Aufl. (Wiesbaden, J. F. Bergmann.) Pr. 18,60 Mk.

Die vorliegende dritte Auflage ist wesentlich erweitert und verbessert. Einmal sind die wichtigsten Literaturnachweise gegeben, sodann sind die Nahrungsmittel noch wesentlich eingehender als früher besprochen. Wenn das Buch auch zunächst für das Studium der physiologischen Chemie bestimmt ist, so ist es doch nicht minder empfehlenswerth für alle chemischen Laboratorien, in denen Nahrungsmittel, Harn u. s. w. untersucht und beurtheilt werden.

E. Hanausek: Erdmann-König's Grundriss der allgemeinen Waarenkunde unter Berücksichtigung der Technologie. 12. Aufl. (Leipzig, J. A. Barth.) Pr. 6,75 Mk.

Das altbekannte und geschätzte Buch ist in vielen Beziehungen geändert, aber nicht in allen gebessert. So ist gleich die am Anfang gegebene Uebersicht der Literatur geradezu mangelhaft und geeignet, ein ganz falsches Bild des heutigen Standes derselben zu geben. Dieses ist um so mehr zu bedauern, als im Buche selbst keinerlei Quellennachweise gegeben sind. Der chemisch-technologische Theil des Buches ist wenig befriedigend. Ganz hervorragend und durchaus lobenswerth ist der mikroskopische Theil des Werkes, recht gut auch die Beschreibung der verschiedenen Rohstoffe, der Nahrungsmittel, Faserstoffe u. dgl.

E. Ch. Hansen: Untersuchungen aus der Praxis der Gährungsindustrie. Beiträge zur Lebensgeschichte der Mikroorganismen. I. Heft, 3. Aufl. (München und Leipzig, R. Oldenbourg.)

F. Hueppe: Naturwissenschaftliche Einführung in die Bakteriologie. (Wiesbaden, C. W. Kreidel.) Pr. 6 Mk.

Verf. gibt eine kritische zusammenfassende Darstellung der Bakteriologie, welche sich auf den naturwissenschaftlichen Gesichtspunkt stützt, um die Lehre von den Ursachen der Fäulniss, Gährungen und Seuchen frei von aller Ontologie zu entwickeln. Bei der ganzen Darstellung tritt der medicinische Standpunkt stark hervor. Immerhin wird das Buch auch dem Chemiker, welcher sich mit Bakteriologie und Desinfectionsfragen beschäftigt, besonders als Ergänzung anderer Werke sehr nützlich sein können.

Ad. Jolles: Ueber Margarine. (Bonn, E. Strauss.)

Die kleine Schrift gibt ein anschauliches Bild über Herstellung und Beurtheilung von Margarine. Das verwendete Fett soll von gesunden Thieren stammen, mit reinem Wasser verarbeitet werden. Zur Ueberwachung des Butterhandels wird das Oleorefractometer von Zeiss empfohlen.

J. Kühn: Berichte aus dem physiologischen Laboratorium und der Versuchsanstalt des landwirthschaftlichen Instituts der Universität Halle. (Dresden, G. Schönfeld.)

Das vorliegende 12. Heft enthält besonders eine umfassende Arbeit von L. Steiner: Ueber Entbitterung und Entgiftung der Lupinenkörner, ferner von G. Baumert über das Löhnert'sche Lupinen-Entbitterungsverfahren. P. Holdefleiss bespricht dann die Bedeutung des verdauten Antheils der Rohfaser für die thierische Ernährung und J. Kühn die wirthschaftliche Bedeutung der Gründüngung und die Ausnutzung des Stickstoffes im Stallmist. — Das Heft sei empfohlen.

E. O. v. Lippmann: Die Chemie der Zuckerarten. 2. Aufl. (Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn.) Pr. 15,50 Mk.

In einem stattlichen Bande von 1170 Seiten hat der auf dem Gebiete der Zuckerchemie rühmlichst bekannte Verf. alles zusammen verarbeitet, was überhaupt über diesen Zweig der Chemie vorliegt. Es ist zweifellos das vollständigste und gründlichste Werk, was über Zuckerchemie geschrieben ist.

J. Mayrhofer: Instrumente und Apparate zur Nahrungsmitteluntersuchung. (Leipzig, J. A. Barth.) Pr. 6 Mk.

Unter Zuhilfenahme von 158 Abbildungen gibt Verf. eine recht brauchbare Zusammenstellung der in Nahrungsmittellaboratorien verwendeten Apparate. Das Buch kann allen Analytikern bestens empfohlen werden.

A. Meyer: Untersuchungen über die Stärkekörner. (Jena, G. Fischer.) Pr. 20 Mk.

Wesen und Lebensgeschichte der Stärkekörner der höheren Pflanzen werden hier in gründlichster Weise behandelt. Das mit 9 sehr schönen Tafeln und 99 Textabbildungen versehene Buch ist nicht allein Pflanzenphysiologen, sondern auch allen Chemikern, welche mit Stärke und deren Umwandlungsproducten zu thun haben, bestens zu empfehlen. Auch Analytikern, besonders Nahrungsmittelchemikern, wird das werthvolle Buch von Nutzen sein.

E. Nöthling: Die Eiskeller, Eishäuser und Eisschränke, ihre Construction und Benutzung. (Weimar, B. F. Vogt.) Pr. 3 Mk.

F. Plato: Anleitung zum Mischen von Branntweinen nach Maass und Gewicht mit dem Volumen- und dem Gewichts-Alkoholometer. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 3 Mk.

Diese Anleitung nebst 6 Tafeln ist zum praktischen Gebrauch für Spiritusfabriken, Gewerbetreibende und Aichungsbehörden empfehlenswerth.

H. Schlesinger und H. Becker: Grundzüge der Ernährung des gesunden und kranken Menschen. (Frankfurt a. M., H. Bechhold.) Pr. 1 Mk.

Die kleine, gemeinfasslich dargestellte Schrift sei empfohlen.

A. Stavenhagen: Einführung in das Studium der Bakteriologie und Anleitung zu bakteriologischen Untersuchungen für Nahrungsmittelchemiker. (Stuttgart, F. Enke.)

Während die sonstigen Werke über Bakteriologie von Medicinern und somit vom medicinischen Standpunkte aus geschrieben sind, hat Verf. nur das für den Nahrungsmittelchemiker Nothwendige zweckmässig zusammengestellt. Diesem wird daher das Buch sehr willkommen sein.

B. Tollens: Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate. (Breslau, E. Trewendt.)

Der vorliegende zweite Band dieses vortrefflichen Handbuches bringt die Forschungsergebnisse der Jahre 1888 bis 1895 in klarer und übersichtlicher Darstellung. Nach einer Einleitung werden die Monosaccharide, die Disaccharide, die Polysaccharide, die Mannite und schliesslich die entsprechenden Säuren besprochen. Jedem, der sich rasch und gründlich über dieses umfangreiche und schwierige Wissensgebiet unterrichten will, kann diese fleissige Arbeit bestens empfohlen werden. F.

Statistik.

Einfuhr und Ausfuhr des deutschen Zollgebietes betrug in hk:

		1895	1894	1893
Weizen	Einf.	13 381 777	11 538 374	7 034 530
	Ausf.	699 109	791 907	2 931
Roggen	Einf.	9 648 023	6 536 245	2 242 624
	Ausf.	359 923	497 118	2 705
Hafer	Einf.	2 387 249	4 025 503	2 429 460
	Ausf.	514 272	227 594	2 760

		1895	1894	1893
Gerste	Einf.	9 290 087	10 974 970	8 517 404
	Ausf.	490 137	194 047	82 349
Mais und Dari	Einf.	3 238 275	5 831 770	7 610 793
	Ausf.	679	1 161	708
Kartoffeln, frische	Einf.	1 323 441	1 327 695	1 394 662
	Ausf.	1 226 650	822 717	501 152
Malz	Einf.	805 083	750 659	776 018
	Ausf.	92 310	29 258	11 388
Dextrin; Kleber	Einf.	2 582	2 643	3 124
	Ausf.	87 250	73 596	73 660
Kartoffelstärke	Einf.	395	378	743
	Ausf.	304 183	369 997	304 901
Sago u. dgl.	Einf.	24 537	25 652	25 589
	Ausf.	778	651	850
Andere Stärke	Einf.	7 501	7 937	8 770
	Ausf.	54 773	48 985	46 789
Mehl aus Getreide	Einf.	325 366	308 535	—
	Ausf.	1 667 492	1 883 735	—
Reis für Stärkefabriken	Einf.	225 993	206 657	205 943
	Ausf.	—	—	—
Melasse	Einf.	4	—	—
	Ausf.	419 939	482 670	1 004 286
Stärkezucker, krystallisirt	Einf.	13	105	73
	Ausf.	17 156	22 411	20 768
Stärkezucker, syrupartig	Einf.	—	3	2
	Ausf.	27 842	35 282	21 063
Bier in Fässern	Einf.	639 167	567 545	505 870
	Ausf.	511 811	504 338	500 472
Bier in Flaschen	Einf.	1 569	1 616	1 557
	Ausf.	259 641	207 532	228 132
Liköre	Einf.	1 630	1 449	1 717
	Ausf.	5 553	4 272	7 019
Spiritus in Fässern	Einf.	566	663	625
	Ausf.	167 652	76 987	96 600
Branntwein in Fässern	Einf.	48 597	47 634	50 193
	Ausf.	12 990	24 054	21 185
Branntwein in Flaschen u. dgl.	Einf.	1 701	1 647	1 791
	Ausf.	24 184	64 242	35 773
Essig, Essigsäure in Fässern	Einf.	1 929	1 683	1 965
	Ausf.	40 206	41 743	43 786
Essig, Essigsäure in Flaschen	Einf.	111	41	44
	Ausf.	8 453	6 051	5 622
Wein und Most in Fässern	Einf.	576 219	612 465	646 952
	Ausf.	121 500	114 371	122 808
Rother Wein zum Verschneiden	Einf.	92 434	86 671	101 014
	Ausf.	—	—	—
Schaumwein in Flaschen	Einf.	21 321	18 506	19 745
	Ausf.	17 072	15 205	16 282
Anderer Wein in Flaschen	Einf.	6 382	6 613	7 126
	Ausf.	64 945	56 691	59 007

VIII. Gruppe.

Chemische Technologie der Faserstoffe.

Gespinnstfasern.

Zum Batschen der Jute werden nach C. Bergmann (D. R. P. Nr. 83 972) die Juteristen in einem dicht geschlossenen Behälter oder in einer Kammer gebatscht, deren Wandung gleichzeitig von aussen Wärme zugeführt wird. Die Batschflüssigkeit geht hierbei in Dampfform über und vertheilt sich durch den ganzen Raum gleichmässig zwischen den Jutefasern, welche somit auch gleichmässig befeuchtet und angewärmt werden. In Folge der künstlichen Wärmezufuhr wird der Gährungsprocess sehr schnell eingeleitet, so dass die Lösung des Bindestoffes erheblich schneller von Statten geht und das Batschen bedeutend eher beendet wird, als es bisher möglich erschien.

Röstverfahren. Nach R. Baur (D. R. P. Nr. 80 023) soll an Stelle der Behandlung der Textilfaserpflanzen bei einer Temperatur unterhalb 100° eine Behandlung des Materials bei höherer, eventuell bis 115° gesteigerter Temperatur treten, und zwar ebenfalls unter Anwendung vorher evacuirter Kessel. (Vgl. J. 1893, 974.)

Kaluihanf und ähnliche Faserstoffe werden nach H. Boyle (D. R. P. Nr. 84 670) der auf einander folgenden Behandlung mit einer kochenden Lösung von Aetznatron, verdünnter Salzsäure, wiederum kochender Aetznatronlauge, einer Lösung von übermangsaurem Kali, einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von unterschwefligsaurem Natron, verdünnter Salzsäure, einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron unterworfen. Nach dem Auswaschen werden sie noch mit einer Seifenlösung behandelt. Das Material wird am ersten Kessel aufgegeben und läuft selbstthätig durch die Behälter zwischen zwei Stangenreihen, die an endlosen Ketten befestigt sind, welche zweckmässig im Schlangenwege durch die Kessel geführt werden. Die Flüssigkeiten der einzelnen Kessel werden je nach Umständen durch directen Dampf erhitzt oder mittels Druckluft durchgeführt. Zwischen je zwei Kesseln sind Quetschwalzen.

Entrindungsmaschine für Ramiestengel u. dergl. von A. D. Estienne (D. R. P. Nr. 79 123 und 82 682).

Wollentfettung. Nach E. R. Lagerie (D. R. P. Nr. 79 937) soll der J. 1893, 975 beschriebene Apparat mit Einrichtungen versehen werden, durch welche einerseits die dem Fettgehalt entsprechende Vertheilung des zugeführten Fettwassers in die verschiedenen Gefässe bezw. die hierzu erforderliche, absatzweise erfolgende Weiterdrehung des ringförmigen Vertheilungsbehälters und andererseits auch die Entleerung der Gefässe in der dem Fettgehalt der Fettwässer entsprechenden Reihenfolge vollständig selbstthätig herbeigeführt wird.

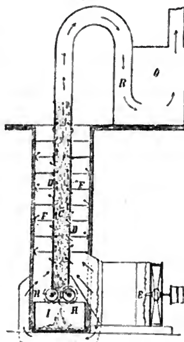
Carbonisirapparat. Nach Gebr. Schüll (D. R. P. Nr. 78 303) werden die Säuredämpfe in einer Retorte erzeugt und gelangen dann zunächst in den Ueberhitzungsapparat, von diesem durch den an seiner Mündung erweiterten Kanal in den Trommelraum. Der Mantel der mit dem zu carbonisirenden Material gefüllten Trommel besteht entweder aus Drahtgeflecht oder aus Blech mit so vielen und grossen Lochungen, dass der während des Carbonisirprocesses sich bildende Staub beim Drehen der Trommel leicht durchfallen kann. Da letztere überall ziemlich dicht an den Wandungen des Trommelraumes vorbeistreift, so sind die Säuregase gezwungen, ihren Weg durch den Trommelmantel hindurch zu dem zu verarbeitenden Material zu nehmen und dieses zu durchdringen, um den unterhalb der Trommel befindlichen Abzug zu erreichen. Die Erwärmung des ganzen Trommelraumes geschieht durch Luft, welche durch einen Erhitzer hindurch geführt und hier bis auf einen beliebigen Grad erwärmt wird. Aus dem Erhitzer tritt die heisse Luft dann durch einen Verbindungskanal in ein Kanalsystem, welches sich an der Innenseite der Wandungen des Trommelraumes befindet. Die Kanäle sind nach dem Innenraume zu durch eiserne Platten begrenzt.

Die Carbonisirtrommel von H. Schirp (D. R. P. Nr. 79 061) besteht aus einem würfelförmigen oder parallelepipedischen Hohlkörper. Das durch eine Thür zugängliche Innere ist durch eine siebartige Scheidewand in zwei Theile getheilt, von denen jeder durch passend angebrachte Winkelschienen eine Anzahl Abtheilungen erhält, in welche einzelne mit der Waare angefüllte Behälter eingeschoben werden können, bis die Trommel gefüllt ist. Die Behälter bestehen aus einem siebartigen Gehäuse, welches an einer Seite offen ist. In ihrem Innern sind quer durchgehende Hakenstäbe angebracht, oder die Wände sind mit gebogenen Haken ausgerüstet, um die in den Behältern befindliche Waare (Wolle, Lumpen u. s. w.) aufzulockern.

Trocknen oder Carbonisiren von Gespinnstfasern. Nach A. J. Deru (D. R. P. Nr. 80 311) fällt das bei *A* (Fig. 161) eingeführte, zu trocknende Gut durch einen mit durchbrochenen Wänden *D* versehenen Behälter *C* dem von einem Windflügelrad *E* kommenden Luftstrom entgegen herab und wird, so getrocknet, durch ein langsam umlaufendes Walzenpaar *H* in einen Wagen oder ein Gefäss *I* übergeführt. Zur Vertheilung des Luftstroms gehen an mehreren Stellen von den Wandungen *D* Bleche *F* aus, die staffelartig über einander angeordnet und dabei so gegen einander versetzt sind, dass die Luftströme den durch

die eingezeichneten Pfeile erkennbaren Weg nehmen. Oben läuft der gitterartig durchbrochene Raum *C* in einen Kanal *R* aus, welcher in die Kammer *O* einmündet, in der etwa aus der Maschine durch den Luftstrom mitgerissene Guttheilchen sich niederschlagen.

Fig. 161.



Reinigung von Wolle von anhaftenden Pech-, Theer- und Farbstoffverunreinigungen. Nach A. Bayer und C. Herhold (D. R. P. Nr. 81 423) wird die Pechwolle behufs Reinigung mit hochsiedenden Theerölen behandelt. Die Wirkung soll eine noch bessere sein, wenn man die Theeröle in Form einer kalten oder warmen wässerigen, aus schweren oder leichten Theerölen mit Seife, Seifenwurzel, Alkalien oder Säuren u. s. w. bestehenden Emulsion verwendet. (Vgl. Pat. 74 777.)

Seeseide wird nach H. Silbermann (Färbz. 7, 18) besonders an den Küsten von Reggio in Calabrien und Tarento auf Sicilien aus den Faserbärten einer Steckmuschelfamilie, Pinna, gewonnen. Da diese Molluske so zu sagen unerschöpflichen Vorrath an Spinnstoff enthält bez. erzeugen kann, wäre es richtiger, das Thier wieder ins Meer zu werfen. Es gibt mehr als 15 Pinnaarten, worunter ausser der P. nobilis noch die P. rudis Erwähnung verdient. Eine Riesenmuschel, Tridachna gigans, deren Schalen eine Länge von 1 bis 1,3 m erreichen, liefert derart widerstandsfähige und elastisch-zähe Faserbärte, dass sie von der Muschel mittels Beilhieben abgetrennt werden müssen. Die Fasern, womit die Seefische, der Glatt-Rochen (Raja batis) und der Nagel-Rochen, die Eier an Muscheln u. dgl. befestigen, bietet ebenfalls ein zwar seltenes, aber geschätztes Product. — Die frischen Bündel werden mit schwacher Seife gewaschen, an einem dunklen Orte getrocknet, von den beigemengten Wurzeln u. s. w. befreit und zuerst mit einem groben, breitzahnigen, dann mit feinem Kamm gekämmt; 2 bis 3 gereinigter Fäden werden mit einem Faden echter Seide vereinigt und gelinde verzwirnt. Aus 1 k Rohmaterial werden etwa 350 g Gespinnst erzielt. Das letztere wird mit einer Mischung von Wasser und Citronensaft gewaschen, in den Händen frottirt und mit heissem Eisen geplättet. Die Gespinnste von schöner, goldschimmernder Farbe werden zur Fabrikation dauerhafter Artikel, wie Tricots, Geldbörsen, Handschuhen und dergleichen verwendet. Die Hauptsitze dieser Industrie sind Palermo und Lucca.

Zur Herstellung künstlicher Seide durch Verspinnen von Collodium benutzte man nach H. de Chardonnet (D. R. P. Nr. 81 599) bisher ein Collodium, das durch Auflösen trockenen Pyroxylins in einem Gemisch von 40 Proc. Alkohol und 60 Proc. Aether dargestellt ist. Das

vollständige Trocknen des Pyroxylins ist eine sehr langwierige und gefährliche Operation und hat ausserdem den Nachtheil, die Löslichkeit des Pyroxylins zu vermindern. Diese Missstände sollen beseitigt werden, wenn man zur Darstellung des Collodiums ein Pyroxylin benutzt, dessen nach der Nitrirung und Auswaschung stattfindende Trocknung nur bis zu einem Wassergehalt von 25 bis 30 Proc. erfolgt. — Das Pyroxylin wird in bekannter Weise durch Nitrirung von Cellulose in einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure gebildet und von den Säuren durch Auspressen, Abtropfenlassen und Auswaschen befreit, dann aber nicht wie früher völlig getrocknet, sondern nur so weit ausgeschleudert, dass es noch 25 bis 30 Proc. Wasser enthält. Um das Trocknen des Pyroxylins und die hieraus entstehenden Gefahren zu verhüten, kann man das Pyroxylin auch, während es feucht ist, zu zwei verschiedenen Malen ausschleudern oder pressen, und zwar mit wasserhaltigem Aether; derselbe Aether kann unbegrenzt lange benutzt werden. Das auf diese Weise gewonnene, nicht ganz getrocknete Pyroxylin bildet (angeblich) ein besonderes Hydrat, welches viel löslicher ist als das trockene Pyroxylin, das sich von diesem durch das Aussehen im polarisirten Licht unterscheidet. Die Löslichkeit (berechnet auf dieselbe Menge trockenen Pyroxylins) ist für das Hydrat 25 bis 30 Proc. grösser als für das trockene Pyroxylin. — Einige Fasern für Pyroxylinhydrat bewahren, wenn sie mit Aether gewaschen sind, im polarisirten Licht dieselben Erscheinungen der nicht getrockneten, d. h. wasserhaltigen Nitrocellulose; dieselbe feuchte Nitrocellulose ruft nach dem Waschen mit Alkohol, der sie entwässert, im polarisirten Licht dieselben Erscheinungen wie die trockene, später angefeuchtete oder nicht angefeuchtete Nitrocellulose hervor. — Nimmt man zwei gleiche Proben von Pyroxylinhydrat und löst davon eine in der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge eines Gemisches von 40 Proc. Alkohol und 60 Proc. Aether, so erhält man ein klares Collodium. Trocknet man die andere Probe und setzt eine Wassermenge, die gleich ist der verdunsteten Wassermenge, derselben Menge des nämlichen Lösungsmittels zu, so wird dieses mit Wasser verdünnte Lösungsmittel die getrocknete Cellulose wenig oder gar nicht auflösen, und dennoch ist die Gesammtwassermenge in beiden Fällen dieselbe. Das Pyroxylinhydrat bietet also hinsichtlich der Sparsamkeit und der Sicherheit Vortheile dar, die das trockene Pyroxylin nicht besitzt. — Zur Herstellung von Collodium bringt man 28 bis 30 k Pyroxylinhydrat in grosse Knetgefässe oder sich drehende Fässer und mischt mit 40 *l* Alkohol und 60 *l* Aether. Die Auflösung des Pyroxylins vollzieht sich rasch und man erhält ein klares Collodium. Dieses Collodium wird in einen Satz von 2 oder 3 Filtern gebracht, wo es unter Druck durch Schichten gekratzter Baumwolle filtrirt wird. Es ist alsdann zum Verspinnen fertig. — Beim Verspinnen, das durch Ausspritzen des Collodiums durch feine Röhrchen in die Luft erfolgt, zeigt das aus Pyroxylinhydrat gebildete Collodium die Eigenthümlichkeit, dass es an der Luft augenblicklich gerinnt und einen Faden bildet, der nicht mit den benachbarten Fäden

zusammenklebt, da er nach Verlauf einiger Hundertstel einer Secunde vollkommen fest wird [1]).

Herstellung einer verspinnbaren Masse aus Cellulose nach R. Langhans (D. R. P. Nr. 82857). Um die Uebelstände zu vermeiden, welche mit der Herstellung der künstlichen Seide aus Nitrocellulose verknüpft sind, zu denen vor Allem die Schwierigkeit einer genügenden Denitrirung und ihre leichte Zersetzlichkeit und Entflammbarkeit gehört, wird von reiner Cellulose oder ähnlichen Kohlehydraten ausgegangen. Diese werden mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure gereinigt, sodann mit Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen und bei 40° getrocknet. Nun wird mit verdünnten wässerigen Lösungen von Phosphor- und Schwefelsäure durchtränkt, welche man z. B. erhält, wenn man zu wässeriger Phosphorsäure von 33 Proc. Anhydridgehalt so lange Schwefelsäure hinzufügt, bis die Lösung 20 Proc. H_2SO_4 enthält. Die Menge der Phosphor-Schwefelsäure soll nicht mehr betragen, als zur vollständigen Durchfeuchtung erforderlich ist, die Dauer der Einwirkung genügt, wenn die Fasern aufzuquellen beginnen. Alsdann wird die Masse mit „doppelt gewässerter" Schwefelsäure behandelt, und zwar vermittels Knetens, um dadurch eine gleichmässigere Einwirkung zu erzielen. In den zähen Teig bringt man nun reines concentrirtes Phosphorsäurehydrat, welches wiederum durch Kneten gleichmässig in der Masse vertheilt wird. Diese erscheint dadurch als ein glashell durchscheinender Syrup, der sich leicht in Fäden ausziehen lässt. Um eine grössere Beständigkeit in der Zusammensetzung dieser Masse zu erzielen, soll es vortheilhaft sein, gewisse Umlagerungen in ihr vorzunehmen, welche darin gipfeln, die schnelle selbstthätige Ueberführung der sauren Cellulosen in Dextrin bez. Zuckerkörper zu verlangsamen bez. aufzuhalten. — Dies soll erzielt werden: 1. Durch Hinzukneten einer wässerigen Phosphorsäure von 45 Proc. H_3PO_4-Gehalt. Letztere spaltet die vorhandenen gelösten sauren Cellulosen in säureärmere Cellulosekörper, die beständiger und langsamer umwandlungsfähig sind. — 2. An Stelle von wässerigen Säurelösungen können erfolgreich die Phosphor-, Schwefel- oder Salpetersäureester des Aethylalkohols oder Glycerins verwendet werden. Diese Ester wirken auf die vorhandenen sauren Cellulosen Säure abspaltend, indem sie unter Vereinigung mit dem abgespaltenen Säurecomplex Aethersäuren bilden. — 3. Schwieriger kann eine derartige Umlagerung erzielt werden, indem man in die Masse in kleinen Antheilen absoluten Alkohol oder Glycerin hineinrührt, und das Ganze rasch verknetet (wobei Esterbildung eintritt) bis die Masse die gewünschte Consistenz erreicht hat.

Herstellung glänzender Fäden aus nitrirter Cellulose nach F. Lehner (D. R. P. Nr. 82555). Auf geeignete Art her-

---

1) Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide, dadurch gekennzeichnet, dass zur Darstellung des Collodiums ein Pyroxylin benutzt wird, dessen nach der Nitrirung und Auswaschung stattfindende Trocknung nur bis zu einem Wassergehalt von 25 bis 30 Proc. erfolgt, wodurch ein Pyroxylinhydrat gebildet wird, das löslicher ist als das trockene Pyroxylin.

gestellte reine Tri- und Tetranitrocellulose wird in noch schwefelsäurefeuchtem Zustande mit einem vulcanisirten trocknenden Oele vermischt. Zur Herstellung des letzteren, zu welchem jedes an der Luft trocknende Oel angewendet werden kann (z. B. Baumwollsamenöl, Mohnöl, Hanföl, Leinöl, Nussöl, Dotteröl, Ricinusöl, Rothtannenöl), wird das zu verarbeitende Oel zur Hälfte seines Gewichtes mit Schwefeläther verdünnt, um eine zu heftige Reaction zu vermeiden und dazu langsam, unter fortwährendem Umschütteln 10 bis 20 Proc. Chlorschwefel gesetzt, je nach der Beschaffenheit des Oeles und der gewünschten Dickigkeit. Es findet in kurzer Zeit Reaction statt und Ausscheidung eines gelben Productes. Letzteres setzt sich sehr rasch und die dicke, klare, gelbe Flüssigkeit wird durch Decantiren davon getrennt. Von dieser so erhaltenen chemisch umgewandelten Flüssigkeit werden etwa 10 Proc. von dem Gewichte der säurefeuchten Nitrocellulose zugesetzt. Die Mischung, in der etwa fünffachen Gewichtsmenge Holzgeist, Aceton oder Aether-Alkohol gelöst und filtrirt, gibt das Rohmaterial zur Erzeugung der künstlichen Fäden. Diese werden dadurch erhalten, dass man die flüssige Masse aus weiten Glasröhren von $^1/_4$ bis $^1/_2$ mm Durchmesser der Ausflussöffnung durch die eigene Schwere in eine Flüssigkeit oder auch direct in die Luft austreten lässt. Es findet dabei sofortige Erstarrung statt, und durch grössere oder geringere Schnelligkeit des Ab- und Ausziehens werden mehr oder weniger feine Fäden erhalten, welche an derselben Maschine unmittelbar verzwirnt werden. — Der Zweck des zugesetzten, chemisch umgeänderten, trocknenden Oels besteht lediglich darin, in der Mischung die leicht bewegliche Nitroverbindung auf derselben gleichen Nitrirungsstufe möglichst zu erhalten und bei der späteren Desoxydation der Nitrogruppen eine unveränderliche, durch Verharzen als Kitt oder Skelett zwischen den Molecülen wirkende Verbindung einzuschieben und dadurch einer zu grossen Lockerung derselben entgegenzuarbeiten. Eine Beschleunigung dieser Verharzung wird durch die geringe Menge Salpetersäure, welche sich noch von den Nitrirsäuren in dem aufgelösten Gemisch befindet, herbeigeführt. — Die so erzeugten gezwirnten Fäden werden sobald als möglich auf geeigneten Spulen oder im abgehaspelten Zustande in Wasser längere Zeit erwärmt. Es wird dadurch die darin enthaltene freie Säure grösstentheils entfernt, die Lösungsmittel, Aether, Alkohol u. s. w. ausgetrieben, theilweise dabei wieder erhalten, die Verbindung der Nitrocellulose mit den fetten Oelen in mechanischer und chemischer Hinsicht fester gestaltet und auch dem Faden damit bedeutend grössere Festigkeit ertheilt. — Das erhaltene Product ist aber noch zu leicht brennbar. Auch lässt es sich schwer oder gar nicht auf die gewöhnliche Art und Weise färben und wird deshalb einer Desoxydation unterworfen. Dies kann bekanntlich geschehen durch eine partielle Herausnahme der Nitrogruppe in der Nitrocellulose durch Behandlung derselben mit Schwefelverbindungen, welche Schwefelwasserstoff abgeben. Immer aber leidet die Festigkeit des erzeugten Fadens und das Product kann unter Umständen dadurch ganz werthlos werden. Insbesondere wirken alkalisch wirkende

Desoxydationsmittel wohl rasch, aber sie beeinträchtigen die Festigkeit stark. Ferner ist es erforderlich, ein Product zu verarbeiten, welches Nitrocellulose möglichst der gleichen Nitrirungsstufe enthält, damit die Desoxydation gleichmässig von Statten gehe. Das letztere wird nach oben genannter Herstellungsweise erreicht; eine Desoxydationsflüssigkeit, welche auch die schädliche Alkalität beseitigt, bereitet man auf folgende Weise: Concentrirtes Ammoniumsulfhydrat, in bekannter Weise hergestellt, wird mit Wasser bis zu etwa 10 Proc. verdünnt und darin ein neutrales Magnesiumsalz in ungefähr äquivalentem Verhältniss aufgelöst. In diese Flüssigkeit werden die Fäden bei etwa 40° so lange eingetaucht, bis sich unter dem Mikroskope in polarisirtem Lichte die Regenbogenfarben der Cellulose zeigen. Nach darauf folgendem Waschen in viel Wasser und Trocknen ist der Faden fertig. — Durch die Zugabe des Magnesiumsalzes wird die so schädlich wirkende, immer vorhandene Alkalität des Schwefelammoniums beseitigt, da das bei der Verwendung sich bildende Magnesiumoxyd nur sehr schwach basische, die Faser wenig angreifende Eigenschaften hat. Es findet keine Magnesiaausscheidung statt, weil das Magnesiumoxyd sogleich in Verbindung mit den vorhandenen Ammoniaksalzen tritt. Ebenso findet bis zu einem gewissen Grade auch keine Schwefelausscheidung (hervorgerufen durch die wechselseitige Zersetzung des Schwefelwasserstoffes und der Nitrogruppe) statt. Der Schwefel löst sich zunächst in der Flüssigkeit; ist jedoch eine gewisse Grenze erreicht, so scheidet sich beim ruhigen Abkühlen der Lösung Schwefel im krystallinischen Zustande aus und kann technisch nutzbar gemacht werden. — An Stelle des Ammoniumsulfhydrates kann auch Kalium- oder Natriumsulfhydrat mit einem Magnesiumsalze Verwendung finden. Hier ist, um eine Ausfällung der Magnesia zu verhindern, ein beliebiges geeignetes Ammoniaksalz noch hinzuzufügen, wodurch ein lösliches Ammonium-Magnesiumsalz sich bildet. — Obgleich in dem Vorstehenden von einer Desoxydation der Nitrocellulose gesprochen und ein Ueberführen derselben durch Reduction mit Schwefelammonium in reine Cellulose allgemein angenommen wird, hat sich doch gezeigt, dass stets eine noch Stickstoff enthaltende Verbindung entsteht. Dieselbe ist wegen ihres Gehalts an Stickstoff keine Cellulose, andererseits ihren Eigenschaften nach aber auch keine Nitrocellulose oder eine Amidoverbindung. Die so hergestellten Fäden zeigen den vollständigen Glanz der natürlichen Seidenfäden; ihre Brennbarkeit soll nicht grösser sein, als die von Baumwollfäden.

Künstliche Seide. A. Wöscher (Z. angew. 1895, 61) beschreibt ausführlich das Verfahren von Chardonnet und das von Cadaret. (Letzteres hat sich als völlig unbrauchbar erwiesen. F.)

Künstliche Seide. Nach E. Herzog (Färbz. 6, 201) verhält sich künstliche Seide den meisten Lösungsmitteln gegenüber wie natürliche Seide. Bereitet man dagegen eine Lösung von 10 g Kupfersulfat in 100 g Wasser, setzt dazu 5 g reines Glycerin und fügt nun soviel Kalilauge hinzu, bis der anfänglich entstandene Niederschlag gelöst ist,

so erhält man bekanntlich eine Lösung, welche Seide bei gewöhnlicher Temperatur auflöst. Von dieser alkalischen glycerinhaltigen Kupferlösung wird dagegen die künstliche Seide von Chardonnet nicht gelöst. Das Verhalten der beiden Gespinnste gegenüber dieser Lösung ermöglicht nicht nur eine Erkennung der künstlichen Seide in gemischten Gespinnsten oder Geweben, sondern auch eine völlige Trennung der Imitation von der echten Seide. Die letztere geht in Lösung und aus dieser Lösung kann durch Säuren das Fibroin wieder gefällt werden, so dass nicht ausgeschlossen ist, auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der künstlichen und natürlichen Seide in dieser oben näher gekennzeichneten alkalischen Kupferlösung eine quantitative Trennung beider zu ermöglichen.

Kunstseide untersuchte O. Schlesinger (Papierzg. 1895, 1578); die wesentlichsten Ergebnisse sind:

Zustand	Material (𝔑=2,456mg)	Reissbelastg. P k	Reisslänge R km	Zähigkeit Z Proc.	Spec. Zerreiss-Arb. A mk/g
luft-trocken	Crins	11,23	33,000	12,50	2,940
	Tramaseide	8,74	21,465	8,40	1,307
	Künstl. Seide	4,06	9,971	6,50	0,544
wasser-gesättigt	Crins	—	—	—	—
	Tramaseide	2,07	5,076	23,00	0,643
	Künstl. Seide	9,35	1,020	15,30	0,078

Daraus ergibt sich, dass, abgesehen vom Glanz, die künstliche Seide die guten Eigenschaften der Naturseide durchaus nicht erreicht.

Wärmeleitungsvermögen der Kleidungsstoffe bestimmte M. Rubner (Arch. Hygiene 24, 265) bei loser Füllung:

Luft	0,0000532
Säugethierhaare .	0,0000576
Federn	0,0000574
Seide	0,0000613
Pflanzenfasern . .	0,0000645

Das spec. Leitungsvermögen der Grundstoffe zu:

Luft	0,0000532
Säugethierhaaren .	0,0004791
Seide	0,0008870
Pflanzenfasern . .	0,0014199

Er gelangt zu folgenden Schlüssen: 1. Die zur Herstellung der menschlichen Bekleidung verwendeten Grundstoffe sind alle erheblich bessere Wärmeleiter als die Luft. — 2. Die einzelnen Grundstoffe besitzen ein specifisches Leitungsvermögen. Zur Beurtheilung einer Kleidung ist die Kenntniss der qualitativen Verhältnisse der Grundsubstanzen nothwendig. — 3. Das Wärmeleitungsvermögen eines Gewebes hängt ausser von der Grundsubstanz von den Mengungsverhältnissen zwischen Luft und Grundstoff ab. Das Mengungsverhältniss findet seinen Ausdruck im

specifischen Gewicht der Kleidungsstoffe, die Aenderungen des Leitungsvermögens gehen letzterem proportional. Das specifische Gewicht der Kleidung stellt sich als eine zur Beurtheilung des Wärmeleitungsvermögens ungemein wichtige Eigenschaft dar; zusammen mit der Dicke der Stoffe bestimmt es fast einzig und allein das Wärmehaltungsvermögen. — 4. Das specifische Wärmeleitungsvermögen einer Luftgrundstoffmischung kann durch Aenderungen der Dichte eines Gemenges nachtheilig beeinflusst werden; die Dicke der Stoffe kann bestehende Differenzen im Leitungsvermögen der Grundstoffe übercompensiren. — Wärmedurchgang durch einen Stoff bei nachfolgender Dicke bestimmte Rubner zu:

Stoffe	Leitungsvermögen für das natürl. spec. Gew. berechnet	Dicke der Stoffe im Handel mm	Wärmedurchgang für 1 qc, 1 Min., 1° Temp.-Diff. und die übliche Dicke
Wollflanell	0,0000650	2,50	0,000260 cal.
Wolltricot	0,0000676	1,15	0,000588
Winterpaletot . . .	0,0000709	5.8	0,000185
Winterkammgarn .	0,0000733	2,5	0,000293
Sommerkammgarn .	0,0000772	2,2	0,000351
Seidentricot . . .	0,0000916	0,6	0,001520
Baumwolltricot . .	0,0001002	1,01	0,001010
Leinentricot . . .	0,0001158	0,3	0,003821

Nehmen wir z. B. an, die Gesammtoberfläche der Bekleidung sei bei einem Erwachsenen etwa 18 804 qc und seine Wärmeproduction sei = 2700 w für den Tag, die mittlere Kleidungsdicke sei 8,6 mm und die Temperaturdifferenz der Begrenzungsflächen (32,4° an der Haut und 22,9° aussen) = 9,5°, so würde sich bei Tricotwolle z. B. als Wärmeverlust ableiten für 24 Stunden:

$$\frac{18\,804 \times 3600 \times 24 \times 9{,}5}{0{,}86 \times 1000} \times 0{,}0000627 = 1125 \text{ w}$$

für Tricotseide (k = 0,0000740) = 1327 w
für Tricotbaumwolle (k = 0,0000810) = 1452 w.

Der Wärmeverlust würde bei dem Wechsel der Wollkleidung und dem Gebrauch der untersuchten Tricotseide steigen um + 7,4 Proc. der Gesammtwärmeproduction und beim Anlegen von Baumwolltricot auf + 12,1 Proc. — Diese Differenzen sind ganz zureichend, um voll empfunden zu werden und würden sich im Stoffverbrauch geltend machen können, denn sie repräsentiren eine Abkühlung, wie sie durch Erniedrigung der Luft um 3 bis 5° hervorgerufen werden. — Dass wir durch die Erfahrung keine sicheren Anschauungen über diese Dinge erhalten, liegt nur daran, dass im täglichen Leben beim Gebrauch der Kleidungsstoffe drei Unbekannte den Einblick unmöglich machen: die Verschiedenheit der Dicke, Verschiedenheiten der Dichtigkeit (specifisches Gewicht) und die Natur der Grundstoffe. Bisweilen liegen aber nicht einmal reine Grundstoffe, sondern nur deren Mischungen vor. Auf rein empirischem Wege, oder durch die Untersuchung an fertigen Geweben, wie von Seite der Hygieniker mehrfach versucht wurde, konnte man über diese Ver-

hältnisse unmöglich in's Klare kommen. — Die Differenzen, welche sich im täglichen Leben wahrnehmen lassen, sind noch bedeutender, weil sich mit der Art des Stoffes auch zumeist das specifische Gewicht der Gewebe ändert, und Wollstoffe zumeist solche mit geringer specifischem Gewichte sind. Nehmen wir auch für diesen Fall drei Beispiele, eine Flanellbekleidung (8,6 mm dick), einen Winterkammgarn- und einen Leinenanzug (0,430 spec. Gewicht), so berechnet sich als Wärmeabgabe durch Leitung:

$$\frac{18\,804 \times 3600 \times 24 \times 9{,}5}{0{,}86 \times 1000} \times k$$

für k bei Wollflanell . .	0,0000650	ergaben sich	1253 w
„ „ „ Winterkammgarn	0,0000733	„ „	1412 w
„ „ „ Leinen	0,0001523	„ „	2938 w

Somit würde der Wärmeverlust beim Uebergang von Wollflanell zu Winterkammgarn im Ganzen um 159 w [1]) steigen = 5,8 Proc., beim Uebergang von Wollflanell zu einem Leinenanzug des angegebenen spec. Gewichtes um 1685 w = 62,4 Proc., das ist also ein ganz gewaltiger Zuwachs im letzten Falle. Der Träger eines solchen Leinenanzuges würde also gezwungen sein, zu dickeren Schichten von Kleidungsstoffen überzugehen. Dies kann aber nur geschehen unter wesentlich grösserer Belastung des Körpers.

Luftbewegung und Wärmedurchgang bei Kleidungsstoffen untersuchte M. Rubner (Arch. Hygiene 25, 1). Er findet, dass die porösen Stoffe (von starken Windströmungen abgesehen) bei lebhafter Ventilation auch ebenso gut warm halten, wie die dichteren Stoffe. Die Kleidungsstoffe haben also kein ganz constantes Verhältniss der Wärmeleitung zu einander, dieses hängt vielmehr von den Zuständen der Luftcirculation mit ab. Unter Luftcirculation darf man aber nicht allein die mechanisch von aussen übertragene Bewegung verstehen, sondern die durch Temperaturdifferenzen erregte ist für sich betrachtet wesentlich. Auch in bewegter Luft, wenn mit Rücksicht hierauf die Kleidung zu wählen ist, gewähren die lockeren Stoffe immer noch gewisse Vortheile über die dichteren, weniger luftdurchgängigen. Das ungemein geringe Leitungsvermögen der Luft musste zur Wahl sehr poröser Stoffe Veranlassung geben. Eine Grenze wird aber diesen Bestrebungen durch die lebhafte Ventilation, die in solchen Kleidern eintritt, gesetzt, und welche unter geeigneten Verhältnissen zu starker Abkühlung unserer Haut führen kann. Dem Wärmeverlust durch sehr dicke poröse Stoffe vorzubeugen, hat keinen erheblichen Werth, weil mit fallender Ventilation, also in ruhenden Luftschichten, solche Kleider zu warm werden müssten. Sonach bleibt zur Beseitigung des Missstandes, wie die Empirie herausgefunden hat, die Aenderung der Dichtigkeit des Gewebes. Ob man aber bei letzterer nicht vielfach zu weit gegangen

1) cal. = Grammwärmeeinheiten, w = Cal. = Kilogr.-Wärmeeinheiten.

ist, und ob man nicht viel zu dichte Stoffe trägt, kann zum Mindesten fraglich erscheinen.

Wärmeschutz durch trockene Kleidungsstoffe nach Versuchen am menschlichen Arme bespricht M. Rubner (Arch. Hygiene 25, 252 u. 300). Wenn man die Wärmeabgabe des unbekleideten Armes = 100 setzt, so ist die Wärmeabgabe:

	bei trockener Bekleidung	bei feuchter Bekleidung
Wollflanell . . .	81	132
Wollentricot . . .	80	124
Seidentricot . . .	83	135
Baumwollentricot .	83	144
Glatte Baumwolle .	83	157

Einfluss der Feuchtigkeit auf das Wärmeleitungsvermögen der Kleidungsstoffe, M. Rubner (Arch. Hygiene 25, 29). Je grösser die Schwankungen der Wärmeleitung, um so unbehaglicher ist eine solche Kleidung beim Schwitzen u. dgl., weil wir gewissermaassen plötzlich aus einem behaglichen warmen Klima in ein kälteres versetzt werden. Je gleichmässiger das Leitungsvermögen im trockenen und feuchten Zustande, desto geeigneter ist ein Stoff für gewisse Aufgaben der Bekleidung. Die Grenzwerthe für das Leitungsvermögen im benetzten und trockenen Zustande sind folgende:

Stoff	Enthält bei minimalster Wassercapacität + Volumen Wasser	Das Wärmeleitungsvermögen in benetztem Zustande zu Luft = 100	Wärmeleitungsvermögen Luft = 0,0000532		Trocken : feucht wie 1 :
			trocken	nass	
Wollflanell .	13,3	213,4	0,0000723	0,0001136	1,56
Wolltricot .	23,0	295,5	0,0000656	0,0001425	2,14
Kaschmir . .	22,1	278,5	0,0000585	0,0001482	2,53
Seide . . .	30,0	346,7	0,0000658	0,0001844	2,80
Batist . . .	44,1	470,5	0,0000810	0,0002503	3,09
Loden . . .	38,4	356,5	0,0000735	0,0001896	2,58
Glattgewebte Baumwolle	50,5	516,7	0,0000810	0,0002750	3,39
Winterkammgarn . .	22,1	270,3	0,0000715	0,0001438	2,01

Bleicherei.

Bleichen der Leinengarne wird gemeinverständlich besprochen (Oesterr. Woll. 1895, 6). — Bleichen von Leinen beschreibt M. G. (M. Textil. 1895, 592). Für einen Posten von 150 Doppelstücken Leichtleinen wird empfohlen:

	Waschen in Minuten	Dauer in Tagen
Einweichen 24 Stunden	15	2
Kochen im Kessel, 7 Stunden in Lauge und Harzmischung, $2^1/_2{}^0$ Tw. stark . . .	15	1
Kochen 9 Stunden in Lauge, $2^1/_2{}^0$ Tw. . .	30	1
Plan 3 Tage	—	3
Kochen 10 Stunden in Lauge, 3° Tw. . .	30	1
Plan 3 Tage	—	3
Kochen 8 Stunden in Lauge, 3° Tw. . . .	30	1
Plan 3 Tage	—	3
Rohsäuern 10 Stunden in Schwefelsäure, 2°	40	1
Beuche 4 Stunden in leichter Soda . . .	30	1
Plan 2 Tage	—	2
Alkalisches Chlorbad 1 Chlor : 40 Wasser .	30	1
Säuern 12 Stunden in Schwefelsäure $1^1/_2{}^0$	45	1
Beuche 4 Stunden in Soda und Seife . .	20	1
Hobeln mit brauner Seife	35	1
Plan 2 Tage	—	2
Alkalisches Chlorbad 10 Stunden 1:30 .	20	1
Säuern 12 Stunden 1°	45	1
Beuche 3 Stunden in Soda und Seife . .	30	1
Alkalisches Chlorbad 10 Stunden 1:45 . .	45	1
Säuern 12 Stunden in Schwefelsäure 1° .	45	1
Hobeln mit Seife	20	1
		31

Bleichen wollener Stückwaare. Nach A. Lohmann (Färbz. 7, 35) werden die Stoffe zunächst mit einer 35 bis 40° warmen Lösung von 3 bis 5 Proc. Marseiller Seife, 0,5 Proc. Ammoncarbonat und 0,5 Proc. Ammoniak 15 bis 20 Minuten lang behandelt, dann in der Schwefelkammer mit Schwefligsäure gebleicht. Für 1 cbm Raum werden 70 bis 100 g Schwefel verbrannt. Der dann noch vorhandene gelbliche Stich wird durch schwaches Bläuen mit Aethylviolett, Methylviolett, Anilinblau, Indigocarmin o. dgl. beseitigt. — Das Bleichen wollener Stückwaaren auf nassem Wege mit Schwefligsäure wird häufig da angewendet, wo es sich nicht um ein reines Weiss handelt, sondern die Stücke nach dem Bleichen noch gefärbt werden. Die Wolle wird mehrere Stunden lang in einer 20° warmen Lösung von Schwefligsäure behandelt. Vielfach behandelt man auch die Stücke zunächst in einem lauwarmen Bade von saurem schwefligsauren Natron, und stellt dann ohne zu spülen kalt auf verdünnte Salzsäure. Sobald sich die Schwefligsäure innerhalb der Faser entwickelt, wirkt diese kräftig auf den gelben Farbstoff der Wolle ein, wobei sie diesen in eine ungefärbte Verbindung überführt. Soll die Waare weiss bleiben, so wird sie mit blauen Farbstoffen gefärbt. — Von den übrigen Bleichmitteln, welche in den Handel gebracht werden, spielt nur noch das Wasserstoffsuperoxyd und Natriumsuperoxyd eine grosse Rolle in der Wollbleiche. Sie haben trotz ihres sehr hohen Preises einen ziemlich guten Absatz in der Bleicherei gefunden, namentlich dort, wo es sich um gemischte Gewebe aus Wolle und Seide handelt. Das Bleichen mit Wasserstoffsuperoxyd

geschieht in $^{1}/_{2}$- bis 1proc. schwach alkalischen Lösungen. Kurz bevor man mit der gereinigten Waare in das Bleichbad eingeht, setzt man so viel Ammoniak zu, bis rothes Lackmuspapier blau gefärbt wird. Soll die Flüssigkeit behufs späterer Benutzung aufgehoben werden, so setzt man so lange verdünnte Schwefelsäure zu, bis blaues Lackmuspapier eben schwach geröthet wird. Der Säurezusatz verhindert ein zu schnelles Zersetzen des Wasserstoffsuperoxydes und man kann daher die Bäder gut längere Zeit benutzen. Am vortheilhaftesten wird das Wasserstoffsuperoxyd nach vorausgegangenem Bleichen der Wolle mit Schwefligsäure angewendet, wo Lösungen von 0,2 bis 0,3 Proc. genügen, um die in der Faser befindliche Schwefligsäure in Schwefelsäure überzuführen, welche sich, wie bereits gesagt wurde, sehr leicht auswaschen lässt.

Garnwasch- und Garnschlichtmaschine von J. Tattersall (D. R. P. Nr. 79 880). — Waschmaschine für Garn in Strähnen von G. A. Greeven (D. R. P. Nr. 83 824). — Wasch- und Walkmaschine von A. Th. Sarfert (D. R. P. Nr. 81 781 u. 83 825). — Scheuermaschine für Seidenstoffe von J. Schweiter (D. R. P. Nr. 80 701). — Reinigen von Faserstoffen geschieht nach C. A. Sahlström (D. R. P. Nr. 79 508) unter abwechselndem Druck und Vacuum.

Waschmittel von H. Wächter (D. R. P. Nr. 81 070). Zur Herstellung eines feinpulverigen Waschmittels kocht man 1 k roher Soda mit 300 g ungelöschtem Kalk und 1 *l* Wasser, fügt zu der entstandenen Natronlauge 300 g Fette oder Oele und darauf 100 g zerkleinertes Zink oder Zinn hinzu, und sobald die durch Einwirkung der Alkalilauge auf die Metalle auftretende Entwickelung von Wasserstoffgas nachlässt, $^{1}/_{2}$ k 8- bis 9proc. Chlorwasser und giesst von dem überschüssigen Metall ab. Das Product erstarrt innerhalb 8 Tagen und zerfällt dann zu einer feinpulverigen Masse. Durch die Verbindung des Aetzkalis mit dem Metalloxyd soll seine Aetzwirkung beim Waschen abgestumpft werden.

Breitwaschmaschine für Gewebe. Nach H. Schiedges (D. R. P. Nr. 83 549) wird der Waschprocess dadurch beschleunigt, dass das Gewebe in einfacher oder doppelter Lage zwischen zwei Walzenreihen hindurchgeleitet wird, von denen die Walzen der einen Reihe eine auf dem Umfang der ersteren rollende Bewegung ausführen und so das Gewebe unter abwechselnder Spannungsänderung einer mechanischen Bearbeitung unterwerfen.

Zum Walken von Gewebstoffen sollen nach Gräger's chem. techn. Fabrik (D. R. P. Nr. 79 038) als Walkmittel statt Chlorcalcium und Chlormagnesium jetzt auch Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chloraluminium, Chlorzink, Chloreisen oder auch Doppelsalze, z. B. Chlorzink-Chlorkalium angewendet werden.

Bastseife bespricht H. Silbermann (D. Färberzg. 6, 81).

Maschine zum Stärken von Wäschestücken nach A. Conkling (D. R. P. Nr. 79 874). — Vorrichtung zum Appretiren von Vorwerk & Sohn (D. R. P. Nr. 83 083), — B. Cohnen (D. R. P.

Nr. 83065). — Rührwerk für Schlichtmaschinen von E. Bach (D. R. P. Nr. 81668).

Zur Herstellung von wasserdichten halbseidenen und halbwollenen Geweben mittels essigsaurem Zink und Cuprammon werden nach Bödinghaus & Cp. (D. R. P. Nr. 83904) die Gewebe auf der linken Seite, auf welcher sich die vegetabilische, mit Mineral- oder Theerfarben vorgefärbte oder auch nicht gefärbte Faser befindet, mit einer Lösung von Cuprammon und auf der rechten Seite, auf welcher sich die animalische Faser befindet, mit essigsaurem Zink imprägnirt. Zu dem Verfahren eignen sich am besten Diagonalgewebe, welche derart hergestellt sind, dass die animalischen Fasern nur auf der rechten Seite und die vegetabilischen Fasern auf der linken Seite eng aneinander liegen.

Zum Wasserdichtmachen von Geweben tränkt sie S. Salomon (D. R. P. Nr. 79996) mit einer Lösung von Walrath, Paraffin, Copal, Colophonium und Kautschuk in Schwefelkohlenstoff und Rosmarinöl.

Das Stärken und Schlichten der Garne beschreibt H. Dornig (M. Textil. 1895, 8); derselbe empfiehlt u. A. folgende Vorschriften für rohe Baumwollketten auf Schlichtmaschinen, für Garne Nr. 16 bis 30.

I. 5 hl Wasser,
50 k Kartoffelmehl,
15 „ Pflanzenleim,
15 „ Chinaclay,
10 „ Glycerinwachs,
70 g Zinksulfat.

II. 50 Proc. Beschwerung der Garne.
5 hl Wasser,
65 k Kartoffelmehl,
35 „ gebrannte Stärke,
15 „ Pflanzenleim,
20 „ Bittersalz,
25 „ Chinaclay,
110 g Zinksulfat.

Lehrreich ist folgende Vorschrift:

Englische Schlichterei für grosse Beschwerung.
280 k Mehl,
336 „ Stärke,
672 „ Chinaclay,
336 „ schwefelsaure Magnesia,
100 l Zinkchloridlösung,
à Liter Zinkchloridlösung 10 g.

Für farbige Baumwollgarne.
a) 5 hl Wasser,
15 k Weizenmehl,
20 „ Kartoffelmehl,
10 „ Pflanzenleim,
8 „ Glycerinwachs,
2 „ Türkisches Rothöl,
0,5 „ Wachs,
40 g Zinksulfat.

b) 5 hl Wasser,
15 k Weizenstärke,
15 „ Kartoffelstärke,
15 „ Glycerinwachs,
10 „ Glanzmasse,
1 „ Marseiller Seife,
45 g Zinksulfat.

Die Glanzmasse wird hergestellt von:

10 k gebleichtem Palmöl,
6 „ Bienenwachs,
4 „ Spermaceti.

Diese drei Stoffe werden in einem Kupferkessel über Feuer oder in einem Blechkessel in siedendem Wasser gelöst und dabei gut umgerührt.

Appretur der Zanellas und Lastings wird beschrieben (Oesterr. Woll. 1895, 286), — H. Richard (das. S. 914) die Appretur meltonartiger Stoffe.

Seidenwolle. Um Wollgarn seidenartigen Griff und Glanz zu geben, verwendet man (Oesterr. Woll. 1895, 634) Garne, welche von der Natur aus schon Glanz besitzen und deshalb die Behandlung unterstützen. Das Garn wird wie gewöhnlich gewaschen und, falls es nach der Wäsche längere Zeit gehangen hat, nochmals in heissem Wasser genetzt. 1. Bad. Man setzt pro Liter Wasser 5 bis 10 g Schwefelsäure zu, behandelt kalt oder bei einer Wärme bis 70° 10 bis 30 Minuten, lässt gut ablaufen oder schleudert aus. — 2. Bad muss kalt sein und pro Liter Wasser die klare Lösung von 5 bis 15 g Chlorkalk enthalten, darin 20 bis 30 Minuten umziehen, hierauf sehr gut spülen. — 3. Bad ist 30 bis 70° warm. Man gibt pro Liter Wasser 5 bis 10 g Marseiller oder Oleïnseife, behandelt langsam 20 bis 30 Minuten, drückt die Seife etwas aus und geht auf das 4. Bad, welches kalt ist und pro Liter Wasser 5 bis 10 g Schwefelsäure enthält, zieht 15 bis 20 Minuten um, spült und färbt aus. — Die so präparirte Wolle färbt kräftiger, als nicht präparirte und bedarf zum Ausfärben eines geringeren Sudzusatzes. Es lässt sich Bad „3“ und „4“ verbinden und zwar derartig, dass man das Material 15 Minuten allein im Seifenbad behandelt und dann erst die Säure nachsetzt, um die Fettsäurebildung auf der Faser zu bewirken. Um aber die Bäder für nachfolgende Partien zweckmässig ausnützen zu können, ist es vortheilhaft, wenn sie einzeln benutzt werden. Je nach Echtheit der Farbe lässt sich auch Bad „3“ und „4“ erst nach dem Färben geben, so dass also nach Bad „2“ gleich ausgefärbt wird. Man muss suchen möglichst schnell auszufärben, da bei längerer Kochdauer der Glanz und Griff etwas leidet. Wird erst nach Bad „4“ ausgefärbt und hierauf nochmals das Garn im lauwarmen Seifenbad und kalten Schwefelsäurebad je fünfmal umgezogen, so gewinnt der Griff und Glanz. Für weiche Garne ist das kalte Verfahren angebracht, hingegen für stärkere das warme, und wird man bei kaltem stärkere Zusätze anwenden können. Bei zarten bläulichen oder rosa Farben hüte man sich vor starkem Chlorkalkzusatz, da dadurch

das Garn gelblich wird und das Gelingen in Frage stellt. Für tiefschwarze Töne ist das Casella'sche Naphtylaminschwarz 4 B, welches mit 2 bis 3 Proc. Weinsteinpräparat nach Gewicht des Garnes, bei 4 bis 5 Proc. Farbzusatz gefärbt wird, sehr zu empfehlen. Man geht handheiss ein, bringt nach 10 bis 15 Minuten ins Kochen und setzt dann Weinsteinpräparat zu. Um unegale Garne zu vermeiden, muss man vorsichtig arbeiten und zumal darauf Bedacht nehmen, dass das Garn im Chlorkalkbad nicht gelbstreifig anfällt. Gelbere Stellen fallen beim Ausfärben dunkler an und werden schwerlich mit helleren gleichmässig. Man schleudert nach Bad „1“ möglichst schnell aus und geht dann sofort auf Bad „2“. Den Chlorkalk rührt man einige Stunden vor dem Gebrauch an, lässt absetzen und filtrirt die klare Flüssigkeit durch ein Tuch in das Bad. Fällt das Garn in dem Chlorkalkbad doch streifig an, so versucht man durch Zurücknahme auf das Säurebad und von da wiederum auf das Chlorkalkbad die Egalität zu erzielen. Lose am Garn haftende Chlortheile zerstören die nachfolgenden Bäder, deshalb ist da, wo nicht in fliessendem Wasser gespült wird, rathsam, dem Spülbad etwas Natriumbisulfit, Antichlor oder unterschwefligsaures Natron zuzusetzen, hierauf nochmals in frischem Wasser nachzuspülen. — Nach einem anderen Verfahren wird einer Mischung von 12 g Seife im Liter Wasser noch 75 cc unterchlorigsaures Natron 8° B. beigemischt und das Garn 1 Stunde darin behandelt, dann ausgeschleudert und 20 Minuten in einem kalten Bad, welches im Liter Wasser 5 bis 10 g Schwefelsäure enthält, umgezogen, hierauf gespült und ausgefärbt. Das Wollhaar verliert durch die Behandlung seine Filzfähigkeit, und eignet sich deshalb dieses Verfahren hauptsächlich für die Strickgarn- und Tricotagebranche.

Glanz und seidenartigen Griff auf weiches Zephirgarn.

						Behandlung	Temperatur
1. Bad	auf	1 *l* Wasser	5 g	Schwefelsäure		20 Minuten	kalt
2. „	„	1 „	5	Chlorkalk		25 „	„
3. „	„	1 „	6	Oleïnseife		25 „	30°
4. „	„	1 „	4	Schwefelsäure		15 „	kalt

ausgefärbt mit Rhodamin, Chinolingelb und 2 Proc. Weinsteinpräparat.

Wasserdichtmachen von Stoffen. Nach A. Lindemann (Färbz. 6, 246) besteht von den erforderlichen zwei Bädern das erste aus einer Mischung von Seife mit Wasserglas. Als Seife leistet die besten Dienste Marseiller Seife oder wenigstens Talgkernseife. Als Wasserglas genügt die gewöhnliche Handelsmarke von 40° B. Das zweite Bad besteht aus einer Lösung von essigsaurer Thonerde von solcher Concentration, dass nach dem Passiren der Waare noch Ueberschüsse dieses Thonerdesalzes nachweisbar sind. Auf

140 g Marseiller Seife 240 „ Wasserglas 40° B. (25proc.) 100 *l* Wasser	im 1. Bade
3,5 *l* essigsaure Thonerde 13° B. 100 „ Wasser	im 2. Bade

Man geht mit der trockenen Waare in das kalte erste Bad ein, lässt je nach Dichte des Stoffes $^1/_4$ bis $^3/_4$ Stunden laufen, dreht auf, quetscht in voller, faltenloser Breite ab, geht in's kalte zweite Bad, lässt hierin $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde laufen, spült zuerst in 62 bis 75° warmem Wasser, dann nochmals in kaltem und trocknet. Abweichungen hiervon sind nach Art des Gewebes als zweckentsprechend geboten. So ist es z. B. rathsam, für dicht geschlagene baumwollene Stoffe das erste Bad mehr oder minder zu erwärmen, damit Seife und Wasserglas besser eindringen. Bei Massenproduction führt man die Arbeit am besten auf einer combinirten Breitspülmaschine aus, wie solche von fast sämmtlichen Fabriken für Appreturmaschinenbau geliefert werden. Der erste Trog dient zur Aufnahme des Wasserglas-Seifenbades, der zweite für essigsaure Thonerde und der dritte für heisses Wasser. Zwischen je zwei Trögen ist ein mit Baumwollstoff überzogenes Quetschwalzenpaar angebracht. Durch diese wird verhindert, dass die Waare von dem einen Bad überflüssige Flotte in das nächste mitbringt und letztere dadurch geschwächt wird. Zur Seite jedes Troges steht ein Gefäss, welches die Flotte in der gebrauchten Zusammensetzung und Stärke enthält. Dasselbe ist so hoch gestellt, dass die Flotte durch ein Rohr mit Spritzrohrende nach dem Troge läuft. Sämmtliche zu behandelnde Waaren laufen ohne jede Unterbrechung als endloses Stück in voller Breite durch. — Die Wasserdichtheit ist eine durchaus gleichmässige. — Halbwollene Waare von 20 Faden 60er Baumwollkette und 20 Faden 30er Streichgarnschuss auf 1 qc mit leicht gerauhter Decke bedarf zur Erzielung einer sehr guten Wasserdichtheit auf der Maschine

70 g Marseiller Seife 120 „ Wasserglas 10° B. (25proc.)	} auf 100 *l* Wasser

und 0,5 *l* essigsaure Thonerde 20° B. auf 100 *l*. Baumwollene Gewebe mit glatter Köperbindung von ungefähr gleicher Dichte verlangen etwa die doppelten Mengen. Bei weniger dichten erhöht man die Concentration entsprechend. — Wasserdichtheit von höchster Undurchlässigkeit lässt sich am besten dadurch erreichen, dass die Waare mehrere Male die Maschine passirt. Nach jeder Passage ist zu trocknen. Bei farbigen Stoffen muss man sich naturgemäss vorher vergewissern, ob die Farben alkaliecht sind. Zu diesem Zwecke wird ein Abschnitt einige Minuten in das erste Bad gehängt, abgedrückt und dann ins zweite getaucht. Einzelne Nuancen, wie z. B. Alkaliblau und Säuregrün, werden im ersten zum Theil verschwinden oder wenigstens getrübt, erlangen aber im zweiten die frühere Tiefe und Lebhaftigkeit wieder. Einige der direct färbenden Baumwollfarbstoffe verändern sich im zweiten Bade nicht zu ihrem Vortheil. Die Nuancen kehren aber schon beim Spülen und noch mehr beim Trocknen zurück. Hiervon ausgenommen sind nur sehr säureempfindliche wie Congo und dergleichen. — Von Geweben aus Wolle und Seide ist der mit G l o r i a benannte und zu Schirmbezügen bestimmte Stoff besonders zu erwähnen, weil von diesem möglichste Wasserdichtheit verlangt wird. Vielfach hört man die Behauptung, dass

genanntes Verfahren hierzu nicht anwendbar sei, weil die Waare das charakteristische seidenartige Gefühl einbüsse. Dieser Uebelstand tritt aber nur dann ein, wenn entweder zu wenig essigsaure Thonerde genommen oder überhaupt zu viel fettsaure und kieselsaure Thonerde niedergeschlagen wurde. Er wird aber unter folgenden Bedingungen niemals bemerkbar sein. Waare von 75 Faden Seidenkette und 65 Faden Kammgarnschuss auf 1 qc behandelt man mit

60 g Marseiller Seife
120 „ Wasserglas 40° B. (25proc.)
100 *l* Wasser } im 1. Bade

und

1,5 *l* essigsaurer Thonerde 13° B.
100 „ Wasser } im 2. Bade

Dem 60° warmen Spülwasser werden 200 cc Essigsäure 50proc. auf 100 *l* zugesetzt und hierauf wird direct von hier aus getrocknet, also ohne nochmals in kaltem Wasser zu spülen. Die hiermit erzielte Undurchlässigkeit ist weit grösser und namentlich länger haltbar als die beste, welche mit den üblichen Verfahren erreicht wird. Als letztere sind zu nennen 1. Imprägniren der trockenen Waare mit essigsaurer Thonerde von 10° B. bei 50°, abquetschen und möglichst heisses Trocknen auf der Cylindertrockenmaschine; 2. Imprägniren der trockenen Waare mit basischem Alaun, dem Essigsäure zugesetzt wurde bei 50°, abquetschen und trocknen wie oben. Basischer Alaun wird erhalten durch Lösen von 10 k Kalialaun in 100 *l* kochendem Wasser und allmähliches Zusetzen von soviel Sodalösung, bis sich ein Niederschlag bildet, der bestehen bleibt. Letzteren lässt man absetzen, zieht die darüber stehende wasserklare Flüssigkeit ab, setzt ihr auf 10 *l* 150 cc Essigsäure 50proc. zu und verdünnt sie vor der Verwendung auf die doppelte Menge. In beiden Fällen erfolgt das Imprägniren am besten auf der Paddingmaschine. Besondere Aufmerksamkeit ist hierbei auf das Trocknen zu verwenden. Je höher die Temperatur, desto besser ist die Wasserdichtheit. Keinesfalls lässt sich aber damit der Grad erreichen, welcher mit dem Niederschlage von fettsaurer und kieselsaurer Thonerde erzielt wird. — Stoffe zu Zelten, Wagendecken oder sonstige aus Jute oder Hanf bestehende dichte Gewebe macht man mit Kupferoxyd-Ammoniak dicht. Sie werden einfach damit getränkt und dann gleichfalls bei möglichst hoher Temperatur auf der Kupfercylindermaschine getrocknet. Kupferoxyd-Ammoniak wird hergestellt durch Lösen von 1 k Kupfervitriol in 5 *l* kochendem Wasser. Wenn die Lösung sich abgekühlt hat, setzt man langsam unter Umrühren so viel Ammoniak zu, bis sich der entstandene weisse Niederschlag wieder vollständig gelöst hat. Erforderlich sind hierzu ungefähr 900 cc Ammoniak, spec. Gew. 0,88. Die Lösung sieht jetzt tief azurblau aus und misst 12° B. Weit kräftiger wirkt dies Product, wenn das Kupferoxyd aus einer Kupfervitriollösung mittels Natronlauge ausgefällt, filtrirt, ausgewaschen und in Ammoniak gelöst wird.

Färberei und Zeugdruck.

Apparate. Gespinnstfärbeapparat. B. Thies (D. R. P. Nr. 78 745, 83 533 u. 83 545) ersetzt als Materialbehälter ein ein- und ausschiebbares Rohr, welches aus mehreren perforirten, mit Röhrchen *c* (Fig. 162) zur Aufnahme der Copsspulen versehenen Rohrstücken *R* besteht, die mit Hilfe von Rippen *r* in Nuten *s* des Arbeitsbehälters geführt und mittels in die Flantschen eingelegter Gummiringe nach aussen abgedichtet werden.

Der Apparat zum Färben und Waschen von Garn von Linkenbach und Holzhauser (D. R. P. Nr. 80 233) besteht aus

Fig. 162.

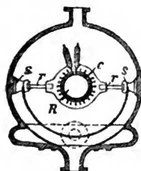
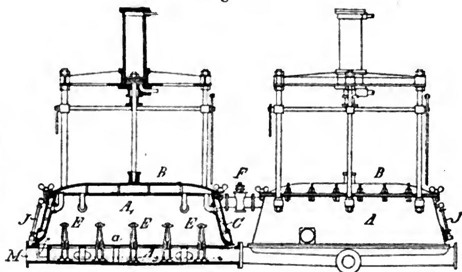


Fig. 163.



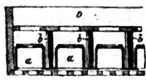
zwei verbundenen Gefässen $A\,A_1$ (Fig. 163). Dieselben sind durch einen durchbrochenen Doppelboden *a* der Höhe nach getheilt und können mittels Deckels *B* dampfdicht geschlossen werden. Der durchbrochene Doppelboden dient zur Aufnahme für das zu behandelnde Material z. B. der Copstafeln. Jede dieser Tafeln wird durch eine besondere Pressvorrichtung *E* auf der Unterlage leicht lösbar befestigt. Die beiden Gefässe *A* sind im oberen Theil unter sich durch Dreiweghähne *F* verbunden, von denen der eine an eine Luftpumpe und der andere an die Dampfleitung angeschlossen ist. Ausserdem sind die Gefässe mit Flüssigkeitsstandgläsern *I* versehen. Seitlich stehen die Bottiche mit der Farbflotte in Verbindung. Durch die Eingangsstutzen *M* tritt die Farbflotte in den oberen Theil der Gefässe *A*, also über das Material. Nachdem in den Gefässen durch Anschluss an die Luftpumpe eine genügende Luftverdünnung hergestellt ist, wird die Farbflotte in den oberen Theil des ersten Gefässes eingezogen, von wo die Flotte, durch das Material von aussen nach innen dringend, durch den Raum A_2 auch in das zweite Gefäss gelangt. Ist genügend Flüssigkeit in das Gefäss gezogen, so wird directer Dampf eingeleitet, der die Farbflotte mit grosser Geschwindigkeit durch das Material von aussen nach innen in das zweite Gefäss und hier durch die Cops von innen nach

aussen in den oberen Theil des zweiten Gefässes hineinpresst. Ist der Flüssigkeitsspiegel in dem ersten Gefäss bis dicht über die Spitzen der Copsspindeln herabgesunken, so wird der Dampf umgestellt und in den oberen Theil des zweiten Gefässes geleitet. Die Farbflotte wird nun genau den umgekehrten Weg nehmen, wie vorher, während der Dampf aus dem ersten Gefäss abbläst. Dieses Spiel der Farbflotte wird in ganz kurzen Zeitabschnitten wiederholt, bis der Färbeprocess beendet ist. Man lässt dann die Farblösung ablaufen und bläst in die Gefässe von unten directen Dampf ein, wodurch das Garn von der noch anhaftenden Flotte befreit wird.

Apparat zum Beizen, Färben, Waschen u. s. w. von Garnen in aufgewickeltem Zustand. (Cops) von J. O. Obermaier (D. R. P. Nr. 79 085). Die eine grössere Anzahl Cops im gepressten Zustande enthaltenden Kastenpackete werden in einem Behälter mit eingebauten Längs- und Querwänden eingesetzt und von der in einen Zwischenraum desselben eingeführten Flotte von innen nach aussen durchströmt. Die Dichtung der Kastenpackete erfolgt einerseits an den Wandungen des Behälters, andererseits unter sich durch einen Keilverschluss. Die Querwände können in Wegfall kommen und die Kastenpackete dicht an einander gerückt werden, so dass eine seitliche Abdichtung der Kastenpackete nur an den Wandungen des Behälters erfolgt, wodurch die Abdichtung der Kastenpackete unter einander zugleich mit bewirkt wird.

Färbeapparat von E. Gessler (D. R. P. Nr. 79 441). Die Stromvertheilungsplatten bezw. Einsätze O (Fig. 164) sind mit nach innen gerichteten Führungen b versehen, welche vor den Lochungen der Vertheilungsplatten je eine Glocke a mit voller Wandung tragen. Der Boden derselben ist mit einer Durchlochung versehen, deren Durchmesser erheblich kleiner ist als derjenige der in den Platten bezw. Einsätzen selbst vorgesehenen Lochungen. Dies hat zur Folge, dass beim Anpressen der Glocken an die betreffenden Platten bezw. Einsätze durch die von innen auftreffenden Flüssigkeiten die Ausgangsöffnungen der betreffenden Platten bezw. Einsätze so verengt werden, dass Rückstau der Flüssigkeit und Ueberdruck im Gefässe hervorgerufen wird.

Fig. 164.

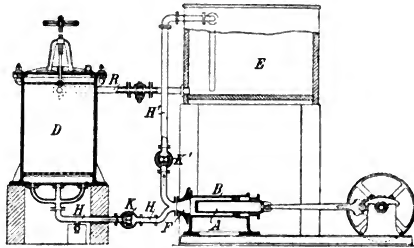


Zum Entluften von Faserstoffen wird nach H. Thies (D. R. P. Nr. 79 102) zu den Faserstoffen, welche von Luft befreit werden sollen, in einem Druckgefäss wiederholt im Kreislauf Wasser gepresst, welches unter dem erhöhten Drucke die Luft reichlich absorbirt. Darauf wird das Wasser unter Aufrechterhaltung des Druckes in ein zweites Gefäss abgelassen, in welchem man alsdann die aufgenommene Luft wieder entweichen lässt, um das Wasser aufs Neue zum Entluften zu benutzen.

Färbeapparat von H. Schirp und A. Köhne (D. R. P. Nr. 81 353). Um die Flotte aus dem Bottich ansaugen und durch die

Waare hindurchpressen zu können, verzweigt sich der Pumpendeckel *F* (Fig. 165) in einen zweiarmigen Rohrstrang, dessen einer Arm *H* die Verbindung mit dem Waarenbehälter *D* vermittelt, während der andere H^1 zum Farbbottich *E* führt, der seinerseits mit dem Obertheil des Materialbehälters durch den Rohrstrang *R* verbunden ist. In jeden der von der Pumpe auslaufenden Rohrstrang ist ein Wechselventil *K* bezw. K^1 eingeschaltet, durch dessen Drehung um

Fig. 165.



180° ermöglicht wird, das Ventil in der einen oder anderen Richtung wirken zu lassen. Wenn z. B. die Ventile *K* und K^1 so gestellt sind, wie in der Zeichnung, so saugt der Kolben *A* beim Gang nach rechts Flüssigkeit durch *FHK* aus dem Behälter *D* und aus dem Bottich *E* durch das Rohr *R* und die Waare hindurch, beim Rückgang drückt er die angezogene Flüssigkeit durch $FH^1K^1H^1$ zurück in den Farbbottich. Werden dann die Ventile um 180° verstellt, so findet natürlich das Umgekehrte statt. Der Kolben saugt Farbflotte durch $H^1K^1H^1F$ aus *E* und drückt sie durch *FHKH* nach *D*, durch die Waare hindurch und durch das Rohr *R* nach dem Bottich *E* zurück.

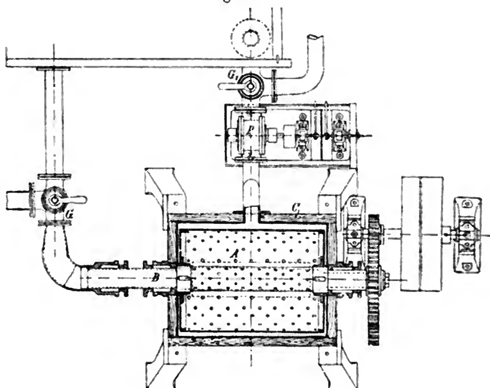
Stückfärbmaschine für Verwendung von Entwickelungsfarben von Schatz (D. R. P. Nr. 81 795). Zur Reinhaltung der Farbflotte (Lösung des Diazokörpers), sowie zur Erzielung intensiver und gleichmässiger Färbung gelangt die grundirte Waare breitliegend aus dem Farbebehälter (ohne Passirung von Auspresswalzen) nach der von der Achse her angetriebenen Wickelwalze, deren Umfangsgeschwindigkeit mittels automatischer Abminderung der Winkelgeschwindigkeit constant erhalten wird.

Vorrichtung zum Färben von Garn u. dgl. mit, durch eine Pumpe mit hin- und hergehendem Kolben in wechselnder Richtung durch das Material geführter Flotte. Nach J. Fischer und P. Haase (D. R. P. Nr. 82 885) ist zur Vermeidung einer Berührung der Flotte mit den Organen der Pumpe zwischen die letztere und dem Materialbehälter ein Kessel eingeschaltet, welcher die das Material durchdringende Flotte bei dem Spiel des Kolbens aufnimmt.

Färbeapparat. C. Bräutigam (D. R. P. Nr. 79 531) bringt die Stoffe in die mit hohler gelochter Achse *B* (Fig. 166 S. 974) versehene und an ihrem Umfang und Stirnwänden gelochte Trommel *A*, welche ausserdem noch Oeffnungen zum Einfüllen und Entleeren der zu behandelnden

Stoffe enthält. Diese Trommel befindet sich in einem luftdichten Bottich, welcher einerseits durch das Rohr *B* mit der Farbflotte, andererseits mit einer Pumpe *P* in Verbindung steht. Die Wirkungsweise des Apparates ist nun derartig, dass die Farbflotte durch die Löcher der Achse *B* hindurch

Fig. 166.



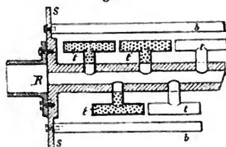
nach dem zu färbenden Material in der rotirenden Trommel *A* fliesst, von da von der Pumpe stetig abgesaugt und in das Flottenbassin zurückgedrückt wird. Man kann in demselben Apparat die Gespinnstfaser auch mit einer Beize, oder mit Wasser behandeln oder mit Luft zum etwaigen Trocknen in Berührung bringen.

Vorrichtung zum Färben und Bleichen von Gespinnstfasern auf dem Kettenbaum. Nach H. Lange und R. Hömberg (D. R. P. Nr. 78 622) werden der Kettenbaum, sowie das aufgebäumte Garn mit Geweben umwickelt, damit die in den Farb- und Beizbädern sich etwa bildenden Niederschläge beim Durchsaugen oder Durchpressen der Bäder durch die aufgebäumten Ketten sich nicht an letzteren ansetzen können, ferner die Kette nicht mit dem Metall des Kettenbaumes in Berührung kommt und die Flüssigkeit sich gleichmässig durch die Kette vertheilt.

Maschine zum Bleichen, Färben u. s. w. von Kettengarnen u. dgl. auf Bäumen von C. M. Hantke (D. R. P. Nr. 78 803 u. 82 776). Die Maschine sucht eine gleichmässige Behandlung des Arbeitsgutes in allen seinen Theilen dadurch herbeizuführen, dass die Flotte gleichzeitig an beiden Stirnseiten des sich drehenden, auf dem Umfange durchlochten Baumes in denselben und durch das Arbeitsgut getrieben bezw. aus dem Baume abgesaugt wird. — Auf dem als Achse dienenden Rohre *R* (Fig. 167)

sind die aus siebartig durchlöchertem Blech hergestellten T-Stücke *t* befestigt, welche die Flotte vertheilen und von, in seitlichen Scheiben *s* ruhenden, zur Aufwickelung des Garnes dienenden Stäben *b* von flachem, dem Durchfliessen der Flüssigkeiten möglichst geringen Widerstand entgegensetzendem Querschnitte umgeben sind.

Fig. 167.



Apparat zum Behandeln von Kardenbändern, Vorgarn u. dgl. mit Flüssigkeiten von K. Schniter (D. R. P. Nr. 83 035) ermöglicht eine vortheilhafte Ausnützung der Flotte und eine gleichzeitige Behandlung grösserer Mengen von Fasermaterial dadurch, dass das Arbeitsgut auf in einem Behälter über einander angeordneten, schubladenförmig gestalteten Materialträgern untergebracht ist, welche am Boden zwecks Aufnahme des Arbeitsgutes mit siebartig durchlochten Aussparungen versehen sind.

Zum Färben, Bleichen, Imprägniren u. s. w. von Garn, Webwaaren u. dgl. wird nach O. Krüger (D. R. P. Nr. 82 325) die Flotte durch in der ganzen Höhe des Bottichs angeordnete terrassenförmige Vertheilungskörper innerhalb des ganzen Bottichraumes gleichmässig über die Waare vertheilt.

Färbemaschine mit beliebig zu veränderndem Flüssigkeitsspiegel. Nach W. Albert (D. R. P. Nr. 79 597) kann durch einen mehr oder weniger weit in die Farbkufe einzulassenden oder daraus herauszuhebenden Verdrängungskörper der gemeinsame Flüssigkeitsspiegel in der Kufe und den Kesseln jederzeit geändert und eingestellt werden.

Garnstange für Maschinen zum Färben und Waschen von Garn in Form von Strähnen von J. M. Collins (D. R. P. Nr. 82 702) besteht der Länge nach aus zwei bezw. mehr Theilen, welche sich kammartig kuppeln lassen, mit den mittleren Enden in einem an der Hubbewegung theilnehmenden Träger und mit den seitlichen Enden in den im Gestell geführten Trägern leicht erlegbar, umwechselbar und umkehrbar gelagert sind, um sowohl das Umwenden des Garnes, als auch das Ueberführen desselben an verschiedene Stellen des Färbefasses zu ermöglichen.

Vorrichtung zum Ausquetschen von Garnsträhnen nach G. Knackstedt und F. Geissler (D. R. P. Nr. 83 983). — Walzen, Revolver für Färbemaschinen u. dgl. von F. Gebauer (D. R. P. Nr. 79 968). — Walzenmangel desselben (D. R. P. Nr. 79 370 und 83 506). — Maschine zum Befeuchten von Geweben von W. Mather (D. R. P. Nr. 83 822).

Vorrichtung zum Bedrucken von Kettengarnen. Nach A. Silverberg (D. R. P. Nr. 80 230) tritt die Farbe durch einen zwischen einem wagerecht liegenden cylindrischen, rotirenden Farbbehälter und einem gleichfalls, aber schneller rotirenden Deckel gebildeten

ringförmigen Schlitz in eine von beiden Theilen gebildete Rinne ein und wird von in dieser Rinne laufenden, besonders angetriebenen Druckrollen auf den auf einer Trommel befindlichen Garnstrang übertragen, indem der ganze Apparat unter der Trommel, auf Schienen laufend, hin- und hergeführt wird.

Bedrucken von Kettengarnen, Geweben, gewirkten Stoffen u. s. w. Nach G. Markus, M. Bänder und F. Sicker (D. R. P. Nr. 83 499) werden mit einer Druckfläche versehene Stäbe ununterbrochen mit ihren Längsseiten an einander gereiht, und gegen die so erhaltene, aus den einzelnen Stäben gebildete wandernde Druckform wird das zu bedruckende Material gepresst. Hierauf wird die Druckform durch Trennung der einzelnen Stäbe wieder aufgelöst und nach Eintauchen der Stäbe in die eventuell mit verschiedenen Farben gefüllten Farbbehälter in der angegebenen Weise von neuem gebildet. Zwecks Durchführung des Verfahrens werden die Druckstäbe von über Scheiben geführten Bändern ohne Ende aufgenommen, während Walzen das zu bedruckende Material derart führen, dass beim Umlauf der Bänder die von den Stäben gebildete Druckform continuirlich auf das entsprechend bewegte zu bedruckende Material übertragen wird, und die Stäbe nach erfolgtem Abdruck auf ein Gestell fallen, von welchem sie seitlich abgeführt werden, um nach Eintauchen in den Farbkasten auf dem Bande von neuem wieder aufgereiht zu werden.

Drucktisch für Cylinderdruckmaschinen von H. Peters (D. R. P. Nr. 78 543) ist gegen den Cylinder verstellbar, mit elastischer Druckunterlage versehen und mit federnd niedergehaltenen Zähnen zum Festhalten des zu bedruckenden Stoffes ausgestattet.

Um wechselnde Farbenabstufungen beim Bedrucken von Textil- und anderen Stoffen mittels endloser Schablonen unter Beibehaltung derselben Farbe und desselben Farbwerkes zu erzeugen, werden nach F. Wiebel (D. R. P. Nr. 82 049) an den betreffenden Stellen die Umrisse der Musterausschnitte mit verschieden dicken Auf- bezw. Unterlagen versehen, oder auf den Druckcylinder werden solche Auflagen an den Stellen, die eine andere Farbenschattirung ergeben sollen, aufgelegt.

Druckmaschinen für Gewebe, Papier u. dgl. Nach F. Wiebel (D. R. P. Nr. 82 677) wird eine der das Tuch oder die Schablone führenden Leitwalzen, welche zweckmässig zugleich als Spannwalze ausgebildet sein kann, von einem auf einem Kugelzapfen sitzenden Bügel getragen, wodurch es der Leitwalze ermöglicht wird, sich in jeder beliebigen Richtung einem ungleichen Zug der Schablone oder des Farbtuches anzupassen und ihn auszugleichen.

Moiriren von Geweben, Wachsleinwand, Papier u. s. w. durch Bedrucken. Nach F. du Closel & Blanc (D. R. P. Nr. 81 522) druckt man mittels Cylinder- oder Plattendrucks auf den zu moirirenden Gegenstand eine gerade, gewellte, gebogene oder sonstwie geformte Streifung auf und wiederholt dies Verfahren beliebig oft, eventuell unter Farben-

wechsel, so dass die vollen Linien der verschiedenen Drucke sich kreuzen bezw. in einander verlaufen.

Maschine zum Reinigen der in den Zeugdruckmaschinen benutzten Druckunterlagen. Nach C. A. Weidinger (D. R. P. Nr. 81 280) wird die Unterlage mit Waschflüssigkeit angefeuchtet, um einen Cylinder geführt und dabei von schwingenden oder rotirenden Bürsten bearbeitet. Die Beseitigung der der gereinigten Unterlage anhaftenden Waschflüssigkeit erfolgt durch eine Walzenbürste.

Aufdrucken von Sahlleisten durch Application, Reserve oder Aetzung auf im Stück gefärbte bez. zu färbende Gewebe. Nach J. Cadgène (D. R. P. Nr. 81 502) wird zum Zweck des Bedruckens von Geweben beliebiger Breite mit Sahlleisten nur der mit der Leiste zu bedruckende Stoffrand zwischen einer mit gravirten Umfangsringen versehenen Druckwalze und einer Gegendruckwalze hindurchgeführt, während die übrige Breite des Stoffes ausserhalb der Druckmaschine Führung erhält. Eine den Rand der Druckwalze überdeckende Platte verhütet den Randabdruck auf den Stoff, und eine verstellbare, mit einer Nut versehene Führung führt den Stoff in richtiger Weise der Druckwalze zu und bestimmt so den Abstand der Sahlleiste vom Stoffrand.

Vorrichtungen zum Aufdrucken von Maasstheilungen auf Gewebe u. dgl. von E. Schädlich (D. R. P. Nr. 83 498) und J. H. Ermbter (D. R. P. Nr. 82 340).

Zum Waschen, Kochen und Dämpfen begrenzter Stellen von Geweben u. dgl. werden nach C. Baumgarten (D. R. P. Nr. 79 513) die Gewebe mit der zu behandelnden Stelle zwischen zwei schalenförmige heizbare Hohlkörper eingespannt, deren einer durch ein verschliessbares Leitungsrohr mit einem Flottenbehälter in Verbindung steht, und deren anderer mit einer Kolbenpumpe o. dgl. verbunden ist, mittels welcher beim Nassreinigen die Flotte durch das eingespannte Material in wechselnder Richtung hindurchgeführt wird. Beim Kochen und Dämpfen wird der Kolben der Pumpe oder diese selbst entfernt und das Leitungsrohr abgeschlossen.

Färbeapparat für Hutstumpen. Nach Zittauer Maschinenfabrik & Eisengiesserei (D. R. P. Nr. 80 000) wird durch zwei oder mehrere in verschiedener Höhe in den Flottentrog eintretende Flottenströme die darin befindliche Flotte mit den zu färbenden Materialien in eine wirbelnde und gleichzeitig fortschreitende Bewegung gebracht.

Vorrichtung zum Erleichtern des Musterns, zum Beobachten und zum Aufheben des Färbevorgangs an einzelnen Gruppen von Garnsträhnen bei Maschinen zum Färben von Garn in Strähnen von A. Clavel (D. R. P. Nr. 81 766). Die Garnsträhnhalter *d* (Fig. 168 S. 978) sind unter jedem Garnträger an Hebeln *b* angeordnet, welche drehbar an einer vertical am Garnträgerschlitten verstellbaren Längsschiene *a* sitzen und mit ihren freien Schenkeln mit Schienen *c* in Verbindung gebracht sind. Die letzteren fassen mit Zapfen *e* in Schlitze *f* eines am Garnträgerschlitten befestigten Führungsstückes *g* derart hinein, dass die

Strähnhalter bei ihrer Auf- und Abbewegung die Strähne von den Garnträgern abheben bez. an dieselben abgeben, ohne dass sie mit den Garnträgern in Berührung kommen, indem hierbei die Strähnhalter *d* in einander entgegengesetzten Richtungen auf ihrer Tragschiene *a* schwingen.

Trockenapparat für Garne, Stoffe u. s. w. mit elektrisch geheizten Walzenpaaren. Nach A. Lohmann (D. R. P. Nr. 82 329) erfolgt die Trocknung durch elektrisch geheizte Walzenpaare, deren jedes durch Drehung um seine Mittelachse aus der Stromleitung ausgeschaltet und somit nach Bedarf in und ausser Thätigkeit gesetzt werden kann.

Trockenapparat für Stoff- und Papierbahnen. Nach G. Kaiser (D. R. P. Nr. 81 608) sind auf dem Umfang zweier auf einer Welle

Fig. 168.

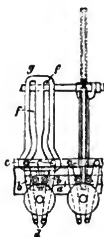
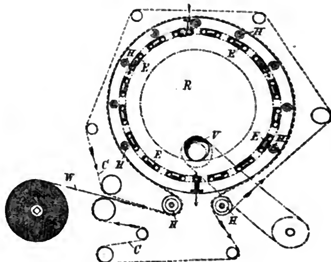


Fig. 169.



sitzender Rosetten *R* (Fig. 169) ein oder mehrere, neben- oder übereinander liegende Heizelemente angeordnet, bestehend aus einer einen Röhrenrost bildenden Rohrtour *E*. Durch das Rohr *V* wird frische Luft zugeleitet, welche an dem Röhrenrost erhitzt wird. Die zu trocknende Papierbahn *W* wird unter Vermittelung der Transportwalzen *H* um das Heizelement herumgeführt. Behufs selbstthätiger erster Umleitung der zu trocknenden Bahn um die Heizelemente ist eine vom Antrieb der Transportirwalzen *H* unabhängige, also nur zeitweilig anzutreibende Bandleitung *C* angeordnet, welche das Führungsende der Papierbahn um die Trockenelemente herumführt, um sich dann von selbst auszukuppeln.

Vorrichtung zur Herstellung geschnittener Bänder aus Stoffen aller Art von H. Botschen (D. R. P. Nr. 79 973). Auf eine Stoffbahn werden, entsprechend der Breite der zu erzeugenden Bänder, Streifen, die an ihrer Rückseite mit Kautschuk oder einer anderen Klebemasse bestrichen sind, aufgeklebt oder aufgepresst, indem man Stoff und Streifen durch eine Gauffrirmaschine laufen lässt, deren Presswalze erhitzt wird und event. gerippt oder mit Mustern versehen ist. Sodann schneidet man den Stoff, entsprechend den aufgeklebten Randstreifen, zu Bändern.

Herstellung vertiefter Muster auf Hüte geschieht nach C. G. Wilke (D. R. P. Nr. 82 061) mittels Sandstrahlgebläse.

Patentirte Verfahren. Beizen. Nach M. E. Waldstein, A. H. Peter und E. Spott (D. R. P. Nr. 80 790) wird die Beizung in der Weise ausgeführt, dass man die Faser in eine Zinnsäurelösung bringt und alsdann durch Einwirkung eines Metallsalzes, z. B. Bleiacetat, oder Erdalkalisalzes, z. B. eines Baryumsalzes, ein unlösliches Salz der Zinnsäure bildet. Diese Beizung soll die Gewebsfaser mehr als die übliche Beizung mit Zinnchlorid schonen.

Farbstoffe auf Wolle erhalten die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 77 552) mit Hilfe der Sulfosäuren der hydroxylirten und amidirten Naphtole bez. der hydroxylirten Naphtylamine. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, dass viele farblose Verbindungen, welche als Componenten zu Azofarbstoffen in Beziehung stehen, wie z. B. Amidonaphtole, Dioxynaphtaline, Amidodioxynaphtaline, besonders aber die Sulfosäuren dieser und analoger Körper, wie z. B. Amidonaphtol-, Dioxynaphtalin- und Naphtol-Sulfosäuren, von der Wollfaser im sauren Bade ausserordentlich gleichmässig, gleichmässiger als die Mehrzahl der Azofarbstoffe selbst, fixirt werden und alsdann durch Oxydation Farbtöne liefern, welche den höchsten Anforderungen in Bezug auf Gleichmässigkeit der Ausfärbung und Widerstandskraft gegen die Einwirkung starker Alkalien, der Walke und des Lichtes entsprechen. Besonders auffällig ist noch der Umstand, dass die Ausfärbung weder durch gleichzeitige Behandlung der Faser mit der farblosen Verbindung und dem Oxydationsmittel, noch durch Behandlung mit den ausserhalb der Faser hergestellten Oxydationsproducten gelingt, indem dabei die Faser so gut wie ungefärbt bleibt. Ein Chocoladebraun, welches das Alizarinbraun auf chromirter Wolle weit übertrifft, erhält man mit Hilfe der Chromotropsäure der Patentinhaber (Dioxynaphtalindisulfosäure des Pat. 67 563), Schwefelsäure und Kaliumbichromat, weitere Nuancen von Braun (z. B. Olive-, Kupfer-, Gelb-, Röthlich-, Nuss-, Holz-, Reh-, Roth-, Bister-, Kastanien-Braun) erhält man mit Hilfe von Dioxynaphtalin (1—8) und verschiedenen isomeren Dioxynaphtalin-Mono- und Disulfosäuren, Amidonaphtoldisulfosäuren u. s. w.

Zum Färben von Wolle mit Nitro-, Chlor- und Brom-Derivaten von Alizarinfarbstoffen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 78 928). Nach dem Hauptpat. 70 861 werden die Sulfosäuren von Alizarinfarbstoffen in saurem Bade auf die thierische Faser aufgefärbt und dann durch nachträgliche Behandlung mit Metallsalzen in ihre Metalllacke übergeführt. Nach dem vorliegenden Zusatzpatent werden nun die genannten Sulfosäuren durch Nitro-, Chlor- und Brom-Derivate von Alizarinfarbstoffen ersetzt und zwar speciell durch α- und β-Nitroalizarin, β-Chlor- und β-Brom-Alizarin (Pat. 77 179), α- und β-Nitro-Anthrapurpurin und -Flavopurpurin, Dibrom-Anthrapurpurin, Dichlor-Alizarin, Dichlor- und Dibrom-Anthrachryson nach Pat. 78 642. Als Beispiele werden eine orange

Ausfärbung mit dem Natronsalz des β-Nitroalizarins (Alizarin-Orange N) und Alaun, eine kupferbraune Ausfärbung mit dem Natronsalz des Nitroflavopurpurins (Alizarin-Orange G) und Kaliumbichromat und eine lachsfarbige Ausfärbung mit Chloralizarin und Fluorchrom angegeben.

Zur Herstellung blauer Farbstoffe auf der Faser aus der Diazoverbindung des Dianisidins oder des Diphenetidins und β-Naphtol nach denselben Farbwerken (D. R. P. Nr. 80409). Auf mit β-Naphtolnatrium grundirter Baumwollfaser erhält man mittels der Diazolösung des Dianisidins (oder Diphenetidins) ein prachtvolles Blau, wenn man Kupfersalze, besonders Kupferchlorid zu der Diazolösung hinzusetzt, während ohne diesen Zusatz nur ein rothes stumpfes Violett erhalten wird. Zur Hebung des Farbtons setzt man ferner Türkischrothöl oder Ricinusölseife zu. Das erzielte, bei der Entwickelung von unlöslichen Azofarben bisher entbehrte Blau ist von satter indigoartiger Nuance, hervorragend seif- und lichtecht und eignet sich auch für mehrfarbige Ausführungen des Zeugdrucks auf β-Naphtolgrund.

Zusatzpat. 82456. Der Zusatz von Kupfersalzen zur Lösung diazotirter Basen beim Färben und Drucken auf mit β-Naphtol getränkten Geweben eignet sich auch für das Nitrotolidin, welches hierbei lichtechte schöne bordeauxbraune Nuancen liefert, welche bisher nur mittels Alizarin und einer Thonerdeeisenbeize erhalten wurden. Beispiel. Grundirung: 30 g β-Naphtol mit 50 cc Natronlauge (22° B.) auf 1 *l* gebracht; Diazolösung: 33 g salzsaures Nitrotolidin, 20 cc Salzsäure (22° B.), 250 cc Wasser, 100 g Eis, 52 cc Nitritlösung (290 : 1000), 30 cc Kupferchlorid (40° B.), 60 g essigsaures Natron, 500 cc Wasser. Die geklotzte und getrocknete Waare wird für Färbeartikel durch das Diazobad passirt oder für Druckartikel mit verdickter Diazolösung in bekannter Weise bedruckt.

Erzeugung von Roth auf der Faser mittels Paranitranilin derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 83098). Bei der gebräuchlichen Herstellung von Azoroth mittels Paranitranilin und β-Naphtol muss man, um echte Färbungen zu erhalten, zur Lösung des β-Naphtolnatriums ricinusölsaures Natron oder das durch Behandlung des Ricinusöls mit Schwefelsäure erhaltene ricinusöl-sulfosaure Natron oder Türkischrothöl anwenden. Diese Fettsäureverbindungen lassen sich mit Erfolg auch durch die üblichen Verdickungsmittel des Zeugdruckes, besonders Traganthgummi oder Gelatine ersetzen.

Herstellung schwarzer Azofarben auf der Faser aus β-Naphtol und der Diazoverbindung des Dianisidins und anderer Amine. Wenn man nach Angabe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 83963) auf der Faser neben der Diazoverbindung von Dianisidin oder Diphenetidin gleichzeitig die Diazo- bez. Tetrazoverbindungen von Anilin oder Toluidinen, Xylidinen oder deren Nitroderivaten, Phenylen- oder Toluylendiaminen, Amidodiphenylamin, Benzidin, Tolidin, Amidoazobenzol oder -Toluol oder von Naphtylaminen auf β-Naphtol bei Gegenwart von Kupfersalzen und Türkischrothöl einwirken lässt, so erhält man

zum ersten Mal ein brauchbares Azoschwarz auf der Faser, welches mit anderen Azofarben in mehrfarbigen Drucken leicht combinirbar und mittels Zinnsalzfarben gut reservirbar ist.

Zerstörung von Naphtol auf der Faser durch Oxydation mittels Persulfaten derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 83 964). Bei der Erzeugung unlöslicher Naphtolazofarben auf der Faser druckt man nach dem neuen Verfahren zur Herstellung von Mustern Persulfate für sich oder in Combination mit Diazo- oder Tetrazoverbindungen mit und ohne Zusatz von Metallsalzen auf. Die Persulfate beeinflussen dabei die Diazodruckfarbe nicht schädlich und führen nach dem Aufdrucken das noch überschüssig vorhandene Naphtol durch Oxydiren in eine nicht mehr kuppelungsfähige Verbindung über, indem sie, wie bekannt, im neutralen oder alkalischen Zustande auf phenolartige Körper kräftig oxydirend wirken. Um blaue Muster auf rothem Grunde als Imitation des sehr echten, aber auch sehr schwierig herzustellenden Schlieper-Baum'schen Artikels: Indigoblau auf Türkischroth geätzt, zu erzeugen, druckt man auf mit β-Naphtolnatrium geklotzten Baumwollstoff eine mit Ammoniumpersulfat versetzte Druckfarbe aus diazotirtem Dianisidin und einer Kupferverbindung und färbt mit diazotirtem Paranitranilin aus.

Zur Erzeugung einer blauen echten Farbe aus Dianisidin und Naphtol auf der Faser wird nach denselben Farbwerken (D. R. P. Nr. 85 019) die blaue Farbe, welche nach Pat. 80 409 aus Tetrazodiphenoläthern, β-Naphtol und geeigneten Kupfer- und Fettsäureverbindungen zu erhalten ist, in der Weise auf der Faser entwickelt, dass man die Faser mit einer Lösung von β-Naphtolnatrium, Natriumnitrit und Fettsäureverbindung tränkt, trocknet und dann eine Druckfarbe aufdruckt, welche das Salz des Dianisidins oder Diphenetidins und Essigsäure oder Weinsäure und ein Kupfersalz enthält. Der Azofarbstoff bildet sich dann trotz der Anwesenheit der starken Säuren, was eine besondere Eigenthümlichkeit der Tetrazoverbindungen der genannten Diamine darstellt.

Schwarze Azofarbstoffe auf der Faser. Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 78 552) haben gefunden, dass noch tiefere schwarze Töne auf der Faser erhalten werden als nach Pat. 53 799, wenn man von denjenigen Azofarbstoffen ausgeht, welche durch Combination der Tetrazoverbindungen von Diaminen zunächst mit 1 oder 2 Mol. α-Naphtylamin oder gewissen Naphtylaminderivaten (Mittelgliedern), Weiterdiazotiren der gebildeten Amidoazoderivate und Vereinigen mit 2 Mol. Amidonaphtolmonosulfosäure G (γ) und Amidonaphtol-β-disulfosäure oder nur mit 1 Mol. derselben und dann mit 1 Mol. eines anderen Amins oder Phenols entstehen. Diese Farbstoffe sind entweder Tris- oder Tetrakis-Azofarbstoffe. Bei diesem Verfahren werden folgende Paradiamine verwandt: Benzidin, Tolidin, Diamidophenyltolyl, Diamidoalkyloxydiphenyl und -phenyltolyl, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben und seine Disulfosäure, p-Phenylendiamin (bez.

unter Verwendung von Acetyl-p-Phenylendiamin oder Nitranilin), sowie folgende Mittelglieder: α-Naphtylamin und seine Monosulfosäuren 1:6 oder 1:7, Amidonaphtol und seine Mono- oder Disulfosäure, α-Amido-β-naphtoläther und seine β- und δ-Monosulfosäure, α-Amido-β-naphtoxylessigsäure und -essigsulfosäure.

Zur Erzeugung von waschechten Färbungen unter Diazotirung und Kuppelung gemischter Disazofarbstoffe mit diazotirbaren Benzol- und nicht diazotirbaren Naphtalinresten dienen nach Angabe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 79816) zum Vorfärben der Faser diejenigen gemischten Disazofarbstoffe, welche man durch Combination der Tetrazoverbindung des Benzidins oder einer analogen mit 1 Mol. eines zur Bildung einer p-Amidoazoverbindung befähigten Amins der Benzolreihe und 1 Mol. eines nicht mehr weiter diazotirbaren Naphtalinderivates erhält. Diese Farbstoffe liefern nach dem Weiterdiazotiren auf der Faser und Kuppeln mit Phenolen, Aminen, Amidophenolen, Amidophenoläthern, deren Sulfo- und Carbonsäuren rothe, violettrothe, violette bis blaue und braune Färbungen von grosser Klarheit und Waschechtheit, von welchen besonders die rein blauen Färbungen nach dem bisherigen Diazotirungsverfahren nicht erhalten werden konnten. Als Beispiel wird ein Blauviolett aus dem Azofarbstoff aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. α-Naphtoldisulfosäure S und 1 Mol. o-Anisidin in Combination mit β-Naphtol angeführt, ferner ein Bordeauxroth aus β-Naphtol und dem Azofarbstoff aus Benzidin, β-Naphtylamindisulfosäure R und p-Xylidin, welcher sich unter Angriff der Amidogruppe des Xylidins diazotirt, da die β-Naphtylamindisulfosäure R zur Bildung von p-Amidoazoverbindungen nicht befähigt und daher nach der Kuppelung nicht weiter diazotirbar ist. Ein reines Blau liefert die Combination von β-Naphtol mit dem Azofarbstoff aus Dianisidin, β-Naphtoldisulfosäure F und Amido-p-Kresoläthyläther.

Unlösliche Azofarben neben Dianisidinblau auf der Faser. Nach denselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 84701) druckt man die Diazoverbindungen von Aminen, Diaminen bez. Amidoazoverbindungen in Verdickung mit Thonerdesalzen in Gegenwart oder Abwesenheit von Kupferchlorid auf den mit β-Naphtol präparirten Stoff und führt denselben alsdann durch die Tetrazolösung des Dianisidins in Gegenwart von Kupferchlorid. In Beispielen wird der Druck folgender Farben auf dianisidinblauem Grunde besprochen: reines Roth aus p-Nitranilin, Orange aus o- oder m-Nitranilin, Dunkelroth aus m-Nitrobenzidin oder -tolidin, Bordeaux aus α-Naphtylamin, Braun aus Benzidin, Rothbraun aus Amidoazotoluol, Schwarz aus Amidobenzolazo-α-naphtylamin.

Zur Erzeugung von braunen, violetten und schwarzen Farbstoffen auf der Faser wird nach L. Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 78967) das Weiterdiazotiren und Kuppeln von Azofarbstoffen auf der Faser vom Naphtylenviolett des Hauptpat. 68171, dem Azofarbstoff aus Tetrazonaphtalin-β-disulfosäure und α-Naphtylamin, auf die analogen Azofarbstoffe aus der genannten Tetrazoverbindung und den Naphtylaminsulfosäuren $\alpha_1\beta_3$ und $\alpha_1\beta_4$ ausgedehnt.

Verfahren zur Herstellung unlöslicher Azofarben auf Baumwolle, welche mit einer Mischung von β-Naphtolnatrium- und Antimonoxydlösung präparirt ist, nach E. Lauber und L. Caberti (D. R. P. Nr. 79 802). Bei der gegenwärtig üblichen Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser durch Behandeln mit β-Naphtolnatrium und darauf mit Diazolösungen aus Aminen, besonders mit Paranitranilin, α-Naphtylamin oder Dianisidin, soll eine alkalische Antimonlösung zugesetzt werden, welche aus frisch gefälltem Antimonoxyd und Natronlauge unter Zusatz von Glycerin bereitet wird. Dieser Zusatz von Antimonlösung bewirkt, dass die präparirte Faser sich nicht mehr wie sonst unter dem Einfluss der Luft gelblich bis bräunlich färbt, sondern selbst bei längerem Lagern rein weiss bleibt, so dass die Waaren, mit Naphtol präparirt auf Lager gehalten und später zu beliebiger Zeit bedruckt oder gefärbt werden können.

Zur Herstellung violettschwarzer bis schwarzer Färbungen und Drucke auf Baumwolle, Jute, Leinen werden nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 79 208) durch Färben, Drucken, Klotzen u. s. w. mittels eines Gemisches von $\alpha_1\alpha_4$- oder $\alpha_1\alpha_4$- und $\alpha_1\alpha_3$-Dinitronaphtalin und Traubenzucker (Milchzucker u. s. w.) und Natriumcarbonat (Potasche, Kali-, Natronhydrat, Wasserglas oder ähnlich wirkenden Substanzen) die Färbungen bez. Drucke auf der Faser direct erzeugt. — Es werden 50 k calcinirte Soda in 500 *l* heissem Wasser gelöst, dann 1 k Dinitronaphtalin in Form fein vertheilter Paste und 2 k Traubenzucker zugegeben und in diesem Bad 10 k Baumwolle (Stoff, Garn) 1 Stunde kochend ausgefärbt, dann gewaschen und geseift. Auf diese Weise wird ein schönes tiefes Schwarz erhalten. Bei Anwendung grösserer Mengen Traubenzucker werden blaustichigere Töne erzielt.

Druckverfahren:

400 g	20proc. Dinitronaphtalinpaste,
280	Wasser,
200	Verdickung (Leiogomme, Gummi, Stärke),
70	calcinirte Soda,
50	Traubenzucker
1000 g	Druckfarbe

werden innig gemengt, auf Baumwollstoff aufgedruckt, getrocknet und letzterer etwa $^1/_4$ Stunde ohne Druck gedämpft, gewaschen und geseift.

Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser erfolgt nach derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 81 791) mittels der Nitrosamine primärer aromatischer Amidoverbindungen. Die Nitrosamine primärer aromatischer Amidoverbindungen sowie ihre Salze, wie sie nach den Patenten Nr. 78 874 u. 81 202 durch Behandlung von Diazo- oder Tetrazoverbindungen mit Alkalien erhalten werden, können, wie im Pat. 80 263 gezeigt ist, durch Behandlung mit Säuren in die Diazoverbindungen zurückverwandelt werden. Geschieht diese Umwandlung bei Gegenwart von Verbindungen, welche mit den Diazoverbindungen Azofarbstoffe

liefern (Phenolen, Aminen, Amidophenolen, sowie Sulfo- oder Carbonsäuren derselben), sog. „Färbesalzen", so kann man sie mit der Bildung des Farbstoffs auf der Faser vereinigen. Als Säuren zu dieser Umwandlung genügen die Kohlensäure der Luft, Essigsäure, oder statt der Säuren die hier gleichwirkenden Ammoniak- und Thonerdesalze (auch Thonerdehydrat). Man druckt die Nitrosamine oder ihre Salze auf den mit einem Färbesalz präparirten Stoff oder auch beides, Nitrosaminsalz und Färbesalz, gleichzeitig auf und setzt den bedruckten Stoff hierauf kalter oder warmer Luft, schwachen Säuren, oder ihren ebengenannten Ersatzmitteln in der Wärme aus, wobei sich die Farbe entwickelt. Von geeigneten Nitrosaminen werden aufgeführt: Paranitrophenylnitrosamin, Phenyl-, Ortho- oder Para-Tolyl-Nitrosamin, Para-Methoxyphenyl-, Alpha-Naphtyl-, Para-Bromphenyl-, Benzolazophenyl-Nitrosamin, Diphenyldinitrosamin, als Färbesalz β-Naphtolnatrium. Paranitrophenylnitrosamin liefert ein feuriges Roth, Phenylnitrosamin ein lebhaftes Orange.

Zusatzpat. 83 010. Ersetzt man die Salze der Nitrosamine primärer Basen durch diejenigen des β-Naphtylnitrosamins oder die aus der Tetrazoverbindung des o-Dianisidins dargestellten Salze des o-Dimethoxydiphenyldinitrosamins, so entstehen gleichfalls Farbstoffe, und zwar bei Combination mit β-Naphtol bei β-Naphtylnitrosamin ein schönes bläuliches Roth und beim o-Dimethoxydiphenyldinitrosamin ein Blau.

Gelbe Färbungen auf Seide erhält dieselbe Fabrik (D. R. P. Nr. 82 446) mittels Diazoverbindungen oder Nitrosaminen. Man behandelt die Seide mit Diazoverbindungen oder Nitrosaminen primärer aromatischer Verbindungen, speciell solcher, welche sich sehr leicht, wie die Nitro- und Halogen-Amine, mit Phenolen zu Azofarbstoffen combiniren, z. B. p-Nitranilin, p-Dichloranilin, p-Dibromanilin, Trichloranilin, Nitrotoluidin, Sulfanilsäure oder den Nitrosaminsalzen derselben oder des α- oder β-Naphtylamins, u. U. unter Zusatz von essigsaurem Natron bez. Essigsäure oder Chlorammonium. Die Seide verhält sich hierbei vollständig wie ein Phenol der Benzolreihe, insofern als die Nuancen der Färbungen ohne Ausnahme Gelb als Grundton zeigen, gleichgültig, ob die der Diazoverbindung oder dem Nitrosamin zu Grunde liegende Base der Benzol- oder Naphtalinreihe angehört und ob sie substituirt ist oder nicht. Ferner ist auch das Verhalten der Färbungen gegen Aetzalkalien und gegen concentrirte Schwefelsäure dem Verhalten der Azofarbstoffe aus Phenol sehr ähnlich. Die Färbungen sind zum Theil sehr licht- und waschecht.

Zum Echtfärben indigogeblauter Wolle beizt man nach W. Stephan (D. R. P. Nr. 84 974) die Wolle zuerst mit chromsaurem Kali oder Natron, reducirt darauf die Chromsäure in der Wollfaser durch schweflige Säure in Form einer lauwarmen angesäuerten Lösung von Natriumbisulfit zu Chromoxydhydrat, blaut in der Indigoküpe an und färbt schliesslich mit auf Chrombeizen aufziehenden Farbstoffen aus, besonders Alizarinfarbstoffen, z. B. Alizarinbraun unter Zusatz von Alizarinorange und etwas Alizaringelb. Gegenüber bekannten sehr ähnlichen

Verfahren bewirkt das neue Verfahren erhebliche Ersparniss an Indigo und hervorragend gleichmässige Färbungen in hellen Tönen, z. B. Steingrau, Modegrau, Rehbraun.

Färben und Drucken unter Anwendung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1\beta_1$-Amidonaphtol oder seinen Sulfosäuren als Componente. Das Verfahren der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D.R.P. Nr. 79 103) beruht auf der Beobachtung, dass die Farbstoffe, welche durch Combination von Diazo- oder Tetrazoverbindungen mit $\alpha_1\beta_1$-Amidonaphtol oder seiner β_3- oder β_4-Monosulfosäure entstehen, durch Verbindung mit Metallbeizen wie die Chromotropsäure licht- und seifenechte Farblacke bilden, deren Bildung wahrscheinlich auf das Atomgruppenpaar $NH_2 : OH = \alpha_1 : \beta_1$ zurückzuführen ist, ähnlich wie sie bei der Chromotropsäure auf der Peristellung der Hydroxylgruppen beruht. Man verwendet besonders Chrombeizen, z. B. Fluorchrom; bei Anwendung von Kaliumbichromat und Weinsäure scheinen sich Chromlacke von Oxydationsproducten der Farbstoffe zu bilden. Von Diazoverbindungen werden diejenigen aus Naphtionsäure, Amidoazobenzol und Paranitranilin bevorzugt. Die betreffenden Ausfärbungen sind violettschwarz, tief schwarz und tief rothviolett.

Zum Färben und Wasserdichtmachen von Geweben werden dieselben nach J. Zuurdeeg (D. R. P. Nr. 82 623) mit Abkochungen von Farbhölzern oder deren Extracten warm getränkt, abgepresst, getrocknet und hierauf mit Kupferoxydammoniak oder Zinkkupferoxydammoniak behandelt und rasch getrocknet, wobei sich die betreffenden Farblacke bilden und gleichzeitig die Gewebe wasserdicht werden.

Hyposulfit-Indigoküpe. Nach E. Michaelis und C. Henning (D. R. P. Nr. 78 794) soll beim Vergrünen der mit Indigoweiss getränkten Gewebstoffe durch Flüssigkeiten, welche Sauerstoff gelöst enthalten, statt Ammoniak gemäss dem Hauptpat. (58 124), ein Zusatz von Säuren, besonders Essigsäure oder sauer gemachten essigsauren Alkalien oder anderen sauer reagirenden Salzen eine sehr schnelle und vollständig gleichmässige Wirkung hervorrufen.

Herstellung gleichmässig abschattirter Färbungen mittels continuirlich verstärkter oder abgeschwächter Beizbäder. Nach W. Spindler (D. R. P. Nr. 81 785) erhält man Garn von gleichmässig, nicht stufenweise verlaufender Abschattirung dadurch, dass man die zu färbenden Garnfäden von Spulen mittels Führungen, Walzen und Haspel durch Beizbäder laufen lässt, welche durch ständiges Zufliessen von Beize oder Wasser stetig verstärkt bez. verdünnt werden, so dass die Menge des aufgenommenen Beizmittels stetig wächst oder sich verringert, und darauf das so gebeizte Garn in üblicher Weise in einer Farbflotte ausfärbt.

Färben von Wolle und Seide geschieht nach E. Erdmann und O. Borgmann (D. R. P. Nr. 78 409) mit Orthooxyazofarbstoffen. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, dass solche Farbstoffe, in

welchen sich eine Azogruppe in Orthostellung zu einer Hydroxylgruppe befindet, sich nach Art der Alizarinfarben mit Schwermetallsalzen fixiren lassen, ähnlich wie dies bisher schon von solchen Farbstoffen bekannt war, welche eine Hydroxyl-, Carboxyl- oder Nitrosyl-Gruppe in Orthostellung zu einer Hydroxylgruppe enthalten. Man behandelt demgemäss diejenigen Orthooxyazofarbstoffe, welche aus diazotirtem Orthoamidophenol oder seinen Sulfo- oder Carbonsäuren auf Wolle oder Seide entstehen, mit Metallbeizen, besonders Chromoxydbeizen, wobei saure und alkalische Färbungen von bordeaux, braun-, oder rothvioletten, braunen, blauen u. a. Nuancen entstehen. So z. B. ist die Nuance des Farbstoffes aus Orthoamidophenol und Resorcin auf chromgebeizter Wolle bordeaux, aus Orthoamidophenol und Schäfer's Säure braunviolett, aus Orthoamidophenolsulfosäure und Amidonaphtolsulfosäure (1 : 8) dunkelblau u. s. w.

Zur Beseitigung der grünen Farbe von Geweben, welche mit Kupferoxydammoniak imprägnirt sind, behandelt die Chemische Fabrik Bettenhausen Marquardt & Schulz (D. R. P. Nr. 83 902) die mit Kupferoxydammoniak imprägnirten grell grün gefärbten Gewebe, welche wegen dieser Farbe vielfach nicht verwendbar sind, mit einer Lösung von Schwefelwasserstoff oder Sulfiden der Alkalien oder Erdalkalien oder gasförmigem Schwefelwasserstoff, wodurch ein Braun erhalten wird, oder mit Lösung eines Chromsäuresalzes, wodurch grüngelbe, gelbe oder gelbbraune Färbungen entstehen, oder mit Schwefligsäure oder einer Lösung von Bisulfiten, wodurch sich die grüne Färbung in ein angenehmes Gelb bis Gelbgrau umwandelt.

Aetzblaudruck auf Mangangrund. Es war bereits vorgeschlagen, dass man beim Ueberfärben von manganbraun gefärbten Geweben mit Indigo (zur Ersparniss von Indigo) Zinnsalz-Aetzpapp zum Reserviren von Mustern benutzen solle. A. Schwabedissen (D.R.P. Nr. 84 702) setzt nun dem Aetzpapp Eisenchlorür zu, weil ohne diesen Zusatz ein gewerblich verwerthbarer klarer Aetzblaudruck auf Mangangrund nicht zu erzielen sei.

Indigodruck. Nach Société Blanchon & Allegret (D. R. P. Nr. 78 477) bedruckt man das Gewebe mit in Stärkeverdickung eingerührtem Indigo, reducirt ihn durch Eintauchen in ein Bad von unterschwefligsaurem Kalk und reoxydirt ihn dann wieder wie üblich an der Luft, wobei die Ausfärbung der bedruckten Stellen stattfindet. Ein Bad von angesäuertem Wasser beschliesst, wie gebräuchlich, das Verfahren.

Erzeugung und Fixirung farbiger Muster auf Baumwolle mit andersfarbigem Grund von A. P. Works (D. R. P. Nr. 78 671) wird mit Farbstoffen ausgeführt, welche, wie basische Anilinfarbstoffe, chemische Verwandtschaft zu gerbsauren Salzen, wie gerbsaurem Antimon oder Zinn, besitzen, und besteht darin, dass man die Baumwolle mit diesen Salzen und einem Beizmittel für die Grundfarbe, wie Aluminiumacetat oder -hydroxyd, behandelt, auf das so gebeizte Material die basischen Anilinfarbstoffe im Gemisch mit einer die Beizen lösenden organischen

Säuren, z. B. Citronensäure, aufdruckt, das Material mit Dampf behandelt, wäscht und endlich mit Beizenfarbstoffen zur Erzeugung des Grundes färbt. Um z. B. Blau auf rothem Grunde zu erzeugen, behandelt man das Baumwollgewebe mit Gerbsäure und Antimonsalz, klotzt mit essigsaurer Thonerde, druckt mit einer Mischung von Methylenblau, Essigsäure, Citronensäure, Gummi und Stärke und färbt endlich mit Alizarin aus. Statt Methylenblau kann man alle auch sonst gebräuchlichen blauen, rothen, grünen oder violetten basischen Farbstoffe verwenden. Als neu wird nur die Combination der an sich bekannten einzelnen Operationen zu einem Gesammtverfahren betrachtet.

Zur Herstellung mehrfarbiger Drucke auf Baumwollgewebe mit Hilfe von β-Naphtolazofarbstoffen wird nach E. Jantsch (D. R. P. Nr. 78 618) auf die mit direct färbenden Farbstoffen gefärbten Stoffe β-Naphtolnatrium geflatscht, dann eine Reserve, welche gleichzeitig den direct färbenden Farbstoff reducirt, aufgedruckt und dann durch Ueberdrucken mit Diazoverbindungen der β-Naphtolazofarbstoff in bestimmten Mustern an den nicht renovirten Stellen hervorgerufen. Der Farbstoff, z. B. Diaminblau, kann auch sofort dem Naphtolnatrium zugesetzt werden. Man reducirt dann z. B. mit Zinnsalz oder Zinkstaub, passirt durch den Dämpfapparat und überdruckt mit den Diazoverbindungen aus Paranitranilin, α-Naphtylamin, Benzidin, Amidoazobenzol.

Zeugdruckfarben aus basischen Theerfarbstoffen. Oesinger & Cp. (D. R. P. Nr. 83 060) verwenden zum Lösen von in Wasser unlöslichen Anilinfarbstoffen, z. B. Indulinen, die Glyceride der Weinsäure oder Lävulinsäure oder die gemischten Säureglyceride: Weinsäureessigsäureglycerid oder Lävulinsäureessigsäureglycerid beim Zeugdruck. Diese Lösungsmittel sind billig und lösen auch die grünstichigen Induline gut. Das Weinsäureglycerid oder „Tartrin“ wird durch 24stündiges Erhitzen von 300 Th. Weinsäure und 400 Th. Glycerin auf 160° als äusserst dickflüssiges Oel erhalten, welches in der Wärme leicht flüssig wird und dann bis 50 Proc. Indulinbase oder ihr Hydrochlorat löst. Zum Verdünnen der Lösung verwendet man Eisessig.

Zeugdruck. Nach Potter & Cp. (D. R. P. Nr. 83 903) wird Geweben, auf welche der Grund oder Boden nur örtlich, vermittels einer das Muster vertieft enthaltenden Walze aufgedruckt werden soll, vorher noch ein Aufdruck von Aetz- oder Schutzpapp gegeben, wodurch sich höchst zarte Effecte erzielen lassen sollen. So druckt man z. B. mit Zinkoxyd in Verdickung als Reserve und darauf mit einer Bodenfarbe, welche Anilinschwarz erzeugt.

Zur Herstellung gemusterter kreppartiger Baumwoll- oder Leinen-Gewebe mittels Aetzalkalilaugen und coagulirbaren Substanzen werden nach Heilmann & Cp. (D.R.P. Nr. 83 314) die Gewebe vor dem Mercerisiren mit Aetzalkalilaugen bez. Bedrucken mit solchen mit einer coagulirbaren Substanz wie Albumin, Caseïn oder einem Gemisch von Gummi mit Chromsalzen bedruckt und gedämpft, wodurch die genannten Substanzen mit dem Gewebe fest verbunden

werden, und im Gegensatz zu den hierzu bisher benutzen Reserven dem Stoffe einen besonderen Griff geben. Man bedruckt z. B. das Gewebe mit Albumin oder Caseïn, bringt dies durch Dämpfen zum Coaguliren, passirt durch concentrirte Natronlauge von 30 bis 50° B., drückt den Ueberschuss der Lauge zwischen Walzen aus, verhängt einige Zeit, um zu grosse Erwärmung des Stoffes in Folge der Mercerisation zu verhüten, säuert in verdünnter Salzsäure, wäscht und trocknet auf dem Spannrahmen.

Theorie des Färbens (vgl. J. 1894, 1001). Nach weiteren Mittheilungen von G. v. Georgievicz (Monat. Chem. 1894, 705; 1895, 345) wurde als völlig reversible (d. h. durch Wasser völlig wieder abkochbare) Färbung die Indigcarminfärbung der Seide untersucht; es wurde die Vertheilung des Farbstoffes bez. der Farbstoffsäure zwischen Seide und Farbbad unter den verschiedensten Mengenverhältnissen ermittelt und zwar bei 100°, weil bei der Kochtemperatur am schnellsten Gleichgewicht eintritt. Die Färbungen wurden unter Zusatz von Schwefelsäure vorgenommen; dabei ergab sich, dass mit der Menge der Säure die von der Faser aufgenommene Farbmenge bis zu einem gewissen Grade wächst; diese Beobachtung spricht gegen die Annahme einer salzartigen Verbindung von Seidensubstanz und Farbstoffsäure, d. h. gegen die chemische Theorie des Färbens, da eine Vermehrung der Schwefelsäuremenge die Bildung des „indigodisulfosauren Fibroïns“ verhindern müsste. Aus den beobachteten Werthen ergibt sich ferner, dass der Theilungscoëfficient C_s/C_w, in welchem C_s = Farbstoffmenge in 100 g Seide, C_w = Farbstoffmenge in 100 cc Farbbad nach dem Versuch bedeutet, mit steigender Concentration fällt, d. h. aus verdünnten Lösungen relativ mehr Farbe als aus starken aufgenommen wird. Dagegen zeigt der Werth $\sqrt{C_w/C_s}$ bei vergleichbaren Versuchen (d. h. solchen, die gleichviel Schwefelsäure und nicht zu viel Farbstoff enthalten) eine ganz befriedigende Constanz; hieraus lässt sich schliessen, „dass der von der Seide aufgenommene Farbstoff eine andere Molecularconstitution, als in wässeriger (bez. schwefelsaurer) Lösung besitzen muss; die Seide nimmt einfachere Farbstoffmolecüle auf, während dem im Farbbad enthaltenen Farbstoff zum grössten Theile die doppelte Moleculargrösse zukommen muss“. Mit steigender Concentration nimmt obiger Werth zu, demnach sind in diesem Falle anscheinend noch complexe Farbstoffmolecüle im Farbbad enthalten. Als letzte Consequenz der vorliegenden Untersuchung ergibt sich, dass der Werth $\frac{\sqrt[x]{\text{C Stoffe}}}{\text{C Faser}}$ = const. für die meisten, wenn nicht für alle substantiven Färbungen wenigstens annähernd Geltung haben dürfte, wobei der Werth von X als Maass der Affinität eines Farbstoffes zur Faser erscheint.

Georgievics und E. Löwy (Sitzb. d. Akad. d. Wiss. Wien, April 1895, Sonderabdr.) untersuchten die Vertheilung von Methylenblau zwischen Wasser und mercerisirter Cellulose. Um

den Unterschied zwischen der aus Kupferoxydammoniak gefällten Cellulose und der reinen Baumwolle möglichst auszugleichen, wurden beide unter ganz gleichen Umständen einer starken Mercerisation unterworfen, so dass schliesslich ein fast gleichartiges Gemenge von Cellulose und Hydrocellulose in zwei Formen (als Pulver und in Faserform) für die Färbeversuche angewendet worden ist. Der Wassergehalt der beiden Materialien war folgender:

Mercerisirte Baumwolle . . . . . 10,08 Proc.
Mercerisirte gefällte Cellulose . . . 15,26 „

Sie wurden in lufttrockenem Zustand zum Färben angewendet; die in den nachstehenden Tabellen enthaltenen Gewichtszahlen beziehen sich aber auf Trockensubstanz. Das Färben geschah bei einer Temperatur von 14 bis 17°. Jeder Versuch ist mindestens zweimal angestellt worden. Das Gleichgewicht trat meist nach 40 Stunden ein.

A. Färbungen der mercerisirten Baumwolle mit Methylenblau.
1 g Baumwolle (10,08 Proc. H_2O enthaltend), 400 cc Flotte.

Nummer des Versuches	Angewandte Farbstoffmenge	Von 100 g Baumwolle aufgenommene Farbstoffmenge	In 100 cc der Flotte verbliebene Farbstoffmenge	Theilungscoëfficient $\frac{C\ Faser}{C\ Flotte}$	$\frac{\sqrt[3]{C\ Flotte}}{C\ Faser}$
1	0,00501 g	0,2452 g	0,000702 g	349	0,362
2	0,00752	0,30078	0,001203	250	0,356
3	0,01253	0,37769	0,002258	167	0,348
4	0,02506	0,48339	0,005177	93	0,356
5	0,0501	0,6116	0,01115	55	0,365

B. Färbungen der mercerisirten Cellulose mit Methylenblau.
1 g Cellulose (15,26 Proc. H_2O enthaltend), 400 cc Flotte.

Nummer des Versuches	Angewandte Farbstoffmenge	Von 100 g Cellulose aufgenommene Farbstoffmenge	In 100 cc der Flotte verbliebene Farbstoffmenge	Theilungscoëfficient $\frac{C\ Faser}{C\ Flotte}$	$\frac{\sqrt[3]{C\ Flotte}}{C\ Faser}$
1	0,00501 g	0,3386 g	0,0005334 g	632	0,24
2	0,00752	0,4326	0,0009626	449	0,23
3	0,01253	0,583	0,001897	307	0,212
4	0,02506	0,627	0,004935	127	0,27
5	0,0501	0,7638	0,010899	70	0,29

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass beim Färben von mercerisirter Cellulose mit Methylenblau der Theilungscoëfficient mit steigender Concentration allmählich fällt und dass der Werth $\frac{\sqrt[3]{C\ Flotte}}{C\ Faser}$ eine ganz

befriedigende Constanz besitzt. Das Gesetz, welches der Vertheilung der Indigodisulfosäure zwischen angesäuertem Wasser und Seide zu Grunde liegt, hat daher auch für diesen unter ganz anderen Umständen und mit anderen Factoren stattfindenden Färbevorgang Gültigkeit. — Aus diesen Versuchen folgt ferner, dass die genannte Gesetzmässigkeit von der Structur des gefärbten Materials unabhängig ist. Die Constanz des Werthes $\frac{\sqrt[3]{\text{C Flotte}}}{\text{C Faser}}$ ist allerdings bei den Versuchen mit mercerisirter Cellulose in Pulverform nicht so vollkommen, wie bei jenen mit mercerisirter Baumwolle; es ist dies aber auf unvermeidliche Fehler in den colorimetrischen Bestimmungen zurückzuführen. Bei den ersteren Versuchen waren nämlich die Farbflotten immer etwas grünlicher als die entsprechenden Normallösungen gefärbt, und zwar besonders bei den verdünnteren Farbflotten. Ein Fehler von nur 1 cc in der colorimetrischen Bestimmung des Werthes $\frac{\sqrt[3]{\text{C Flotte}}}{\text{C Faser}}$ gibt aber schon in der zweiten Decimale eine Differenz von etwa 4, so dass die Resultate auch dieser Versuchsreihe als vollkommen befriedigend bezeichnet werden können. — Die Structur bedingt also keine principielle Aenderung in der Art der Vertheilung eines Farbstoffes zwischen der Flotte und dem zu färbenden Material; ihr Einfluss kommt nur in der Grösse des Werthes $\frac{\sqrt[x]{\text{C Flotte}}}{\text{C Faser}}$ zur Geltung. Dieser ist bei den obigen Versuchen mit mercerisirter Baumwolle grösser als bei jenen mit mercerisirter Cellulose in Pulverform, d. h. die letztere hatte in allen Fällen mehr Farbstoff als die mercerisirte Baumwolle aufgenommen. — Dieses Resultat erheischt eine andere Formulirung der früher aufgestellten Schlussfolgerung, dass die faserige Structur nicht blos eine grössere Farbstoffaufnahme, sondern auch eine bessere Fixation des Farbstoffs auf dem gefärbten Material bedinge. Dieser Satz ist blos in seiner zweiten Hälfte von allgemeiner Gültigkeit; die Menge des aufgenommenen Farbstoffs hängt aber ganz von der Temperatur ab, bei welcher die Färbung vor sich gegangen ist. So nimmt die mercerisirte Cellulose, bei 100° gefärbt, in Pulverform nicht mehr Methylenblau auf, als in Faserform. Allerdings auch nicht weniger, wie man nach analogen früheren Versuchen erwarten sollte. Man muss dies auf einen nicht zu vermeidenden Unterschied in der chemischen Beschaffenheit der beiden Materiale, auf einen schon von der Umwandlung in die Pulverform herrührenden Mehrgehalt an Hydrocellulose der structurlosen Cellulose zurückführen. Der Einfluss der Temperatur konnte auch bei besonderen zu diesem Zwecke angestellten Färbungen mit Cyanin B beobachtet werden. Auch hier nahm das gepulverte Material bei niedriger Temperatur (30 bis 40°) mehr Farbstoff auf als das gefaserte, während beim Färben in der Kochhitze das Umgekehrte stattfindet. Es nimmt also bei niederer Temperatur

ein feiner vertheiltes Material in Folge seiner grösseren Oberfläche mehr Farbstoff auf. Bei höherer Temperatur findet wahrscheinlich ausnahmslos das Umgekehrte statt, weil die Structur des gefärbten Materials der lösenden Wirkung des Wassers einen grösseren Widerstand entgegensetzt. — Diese Beobachtungen sind eine neuerliche Stütze für die Auffassung der Färbungen als Adsorptionserscheinungen; denn wenn beim Färben eine Auflösung des Farbstoffs in dem gefärbten Material, also eine vollkommen homogene Durchdringung des letzteren stattfände, so müsste auch das Vertheilungsverhältniss des Farbstoffes von der mechanischen Beschaffenheit des gefärbten Materials unabhängig sein. Bei der Annahme von Oberflächenwirkungen ist dieser Einfluss der Structur leichter zu erklären. Die Adsorptionserscheinungen werden nach Ostwald überall dort, wo die Oberflächen nicht frei liegen, sondern mit einander capillare Zwischenräume bilden, von der Grösse der letzteren stark beeinflusst werden.

Zur Theorie des Färbeprocesses macht R. Gnehm (Färbz. 6, 361) Bemerkungen (vgl. Z. angew. 1896, 210). — Nach G. v. Georgievics (Färbz. 7, 17) wird die Waschechtheit von Indigofärbungen von dem Stand der Küpe und der Art des Färbens beeinflusst. So erhält man z. B. beim Färben von Schafwolle in einer verschärften Waidküpe ein Blau, welches viel weniger waschecht ist als jenes, welches man auf einer im guten Stande befindlichen Küpe erzeugt hat. Kocht man eine küpenblau gefärbte Wolle in Beizlösungen, so lässt sich nach dieser Behandlung der Indigo nicht mehr mit Chloroform von der Wolle abziehen. Beim Färben der Baumwolle auf den kalten Küpen gilt das Gesetz, dass die erhaltenen Färbungen dem Waschen um so besser widerstehen, je langsamer sie zu Stande gekommen sind. Die Vitriolküpe gibt ein waschechteres Blau als die Zinkküpe, weil im ersteren Falle das Färben langsamer vor sich geht. Färbt man auf sehr starken Küpen, so erhält man Färbungen, die viel weniger waschecht sind als das richtig erzeugte Küpenblau. Und doch besteht in allen Fällen eine Küpenfärbung aus ein und demselben Farbstoff, dem Indigo. Ganz ähnliche Verhältnisse findet man auch bei anderen Färbungen; ihre Waschechtheit, bez. ihr Verhalten gegen Lösungsmittel hängt nicht allein von der Natur des Farbstoffs und der Faser, sondern auch davon ab, wie der erstere auf der letzteren fixirt worden ist. Beim Studium von Färbungen ist auch die Molecularconstitution des von der Faser aufgenommenen Farbstoffes zu berücksichtigen.

R. Gnehm (das. S. 50) meint dagegen, dass durch die Färbetheorie v. Georgievics nicht alle Erscheinungen zu erklären sind. Wird Seide, die mit Fuchsin gefärbt ist, der Alkoholextraction unterzogen, so ist leicht wahrzunehmen, dass ein Theil des Farbstoffes entfernt, vom Alkohol aufgenommen wird (der Alkohol färbt sich stark roth), während ein anderer Theil auf der Faser bleibt. Selbst durch fortgesetztes Behandeln mit Alkohol ist der theilweise entfärbten Seide keine wahrnehmbare Menge Farbstoff mehr zu entziehen (der Alkohol bleibt ungefärbt).

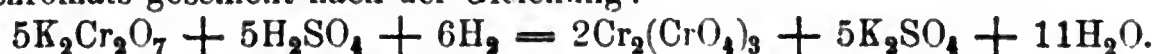
und zwar zeigen übereinstimmend Seidenstränge von verschieden starker Färbung ($^1/_2$-, 1- und 2proc.) dasselbe Verhalten. Diese Beobachtung lässt vermuthen, dass wir es nicht mit einem einfachen (einheitlichen) Vorgang zu thun haben; vielmehr dürften beim Färben (zunächst nur auf Seide und Fuchsin bezogen) verschiedene Processe gleichzeitig verlaufen.

Theorie des Färbens. E. Reisse (Färbz. 6, 329) spricht sich für die chemische Theorie des Färbeprocesses aus (vgl. Z. angew. 1896, 211). — H. Silbermann (Chemzg. 1895, 1683) meint, mit der Steigerung der Moleculargrösse eines Farbstoffes nehme auch die Löslichkeit im Wasser ab. Der Uebergang der Farbstoffe aus dem Bade auf die Faser wird durch diese Verhältnisse jedoch nicht erleichtert, vielmehr zeigen sie mit der Zunahme des Moleculargewichts die Erscheinung, die man als „Aufgehen" bezeichnet in geringerem Grade, insofern die Dauer des Auffärbens eine bedeutend längere wird. Dies hat wahrscheinlich seinen Grund darin, dass der Diffusionsprocess der Farbstoffmolecüle in die intramolecularen Zwischenräume durch die relative Grösse der ersteren erschwert wird. Ist aber ein derartiger Farbstoff in der Faser niedergeschlagen, so ist einleuchtend, dass sein etwaiger Austritt noch schwieriger wird, da er sich zudem im festen Zustande befindet. Diese Verhältnisse spielen betreffs der Echtheit der Farben, d. i. ihrer Widerstandsfähigkeit gegen chemische und mechanische Processe des Waschens, Seifens, Walkens, der Belichtung, Reibung u. dgl., eine ausschlaggebende Rolle. — Ueber die Molecularkräfte beim Färben darf vielleicht die Vermuthung ausgesprochen werden, dass hier die in neuerer Zeit in Bezug auf Lösungen aufgestellte Theorie in Geltung tritt, welche die verdünnten Lösungen als Dissociirungserscheinungen auffasst, welche bis auf die moleculare Zersetzung in elektro-positive und -negative Radicale gehen kann, in den meisten Fällen, und besonders bei den Farbstoffen wohl nur in gröberem Sinne aufzufassen sei, also etwa als eine äusserst feine Suspension der Farbsäure bez. der Farbbase. Nach dieser Hypothese ist anzunehmen, dass zwischen den Farbstoffmolecülen und der Faser, als zwei festen Körpern, die sich ausserdem in einem durch äussere Verhältnisse, flüssiges Medium, Temperatur, Gegenwart der Krystalloide u. dgl., begünstigten gegenseitigen Zustand befinden, eine Diffusion, vor Allem aber moleculare Processe in Kraft treten, die man als „Flächenanziehung" bezeichnet hat. Das gegenseitige Verhältniss der structurellen Beschaffenheit der Faser, sowie ihrer Poren in weiterem Sinne des Wortes und der Grösse der Farbstoffmolecüle muss unter solchen Umständen von grosser Bedeutung sein, obwohl ohne Weiteres nicht behauptet werden kann, dass das chemische Moleculargewicht genau der physikalischen Moleculargrösse und dem Molecularvolumen entsprechen. Es ergibt sich daraus ohne Weiteres, dass das Verhältniss der Farbstoffe zu der Faser ein specifisches sein muss, desgleichen die Echtheit eines und desselben Farbstoffs auf verschiedenen Faserstoffen. In neuerer Zeit ist eine ganze Reihe von Farbstoffen in den Handel gebracht, die eine oder mehrere freie Amidogruppen enthalten und daher,

auf der Faser aufgefärbt, die Eigenschaft zeigen, sich in eine Diazoverbindung umwandeln zu lassen. In den meisten Fällen wird diese letztere dann in einem besonderen Entwickelungsbade mit einem Phenol oder Amin gekuppelt, wodurch ein mehr complexer Farbstoff entsteht. Auf diese Art in der Faser selbst gebildete Farbstoffmolecüle müssen anderes Verhalten bezüglich der Echtheit zeigen, als wenn sie direct aus dem Bade hinübergegangen wären. Dadurch, dass das Aufwachsen der Farbstoffmolecüle in den Intramolecularzellen selbst erfolgt ist, ist ihr Austritt aus denselben bedeutend erschwert, und auch ihr sonstiges Verhalten gegen Luft, Licht u. dgl. muss, weil eine innigere Vereinigung stattgefunden, ein weit mehr widerstandsfähiges sein. Wenn auch diese Färbemethode eine umständlichere ist, als das gewöhnliche Einbadverfahren, so wird das durch die Echtheit der Farben, die fast die der Alizarine erreicht, aufgewogen. Die Bedeutung dieser Klasse von Farbstoffen für die Baumwoll- und Halbwollfärberei ist bekannt, verdient aber auch die Aufmerksamkeit für die Seidenechtfärberei. Hauptsächlich kommen die Diaminfarben, dann die sog. Diazofarbstoffe in Betracht, deren Behandlungsweise die gleiche ist. Obwohl diese Farben im Allgemeinen noch den Uebelstand zeigen, dass sie nicht die Tonfülle der basischen Farbstoffe aufzuweisen vermögen, so lässt sich immerhin aus dem Grunde, dass, soweit die jetzigen Erfahrungen lehren, die basischen Farbstoffe sich gut mit den Diaminfarben combiniren lassen, voraussagen, dass dieser Färbemethode mehr als der der Alizarine die Zukunft gehört.

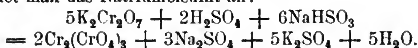
Chromsaure Chromoxyde als Beizen bespricht H. Silbermann (Färbz. 6, 182). Bringt man Chromsäure mit der berechneten Menge eines Reductionsmittels in geeigneten Verhältnissen zusammen, so findet ihre theilweise Reduction zu chromsaurem Chromoxyd derart statt, dass sich das entstehende Chromoxyd mit dem Rest der Chromsäure zu einem Salz verbindet. Wendet man statt Chromsäure ein Gemisch derselben mit verschiedenen anderen organischen oder anorganischen Säuren an, so betheiligen sich die letzteren an der Salzbildung, indem ihre Radicale die Stelle des Chromsäurerestes theilweise ersetzen. Als Reductionsmittel können mit gleichem Erfolg Stoffe sowohl organischen wie mineralischen Ursprungs verwendet werden, wobei lediglich ökonomische Rücksichten genommen werden müssen. Praktisch verwendbar sind: Schwefligsäure bez. ihre Salze und unterschwefligsaures Natron, Zinnsalz, Metalle und Säuren, salpetrige Säure (Nitrit und Salzsäure), Stärke und ihre Präparate, Traubenzucker, Melasse, denaturirter Alkohol u. dgl. Zur Darstellung eines chromsauren Chromoxyds von beliebiger Zusammensetzung hat man nur nöthig, die Chromsäuremischung (Bichromat und Schwefelsäure) mit der berechneten Menge des Reductionsmittels zu versetzen, wobei in den meisten Fällen sofort die Umwandlung der orangerothen Farbe der Chromsäurelösung in die dunkelbraune des Chromchromats wahrzunehmen ist. Nicht alle Reductionsmittel wirken indessen in gleich energischer Weise; während schweflige und salpetrige Säuren

die Reaction augenblicklich hervorrufen, deren Heftigkeit man sogar durch allmähliches Eintragen von kleinen Posten mildert, muss die Reduction mit Stärke z. B. durch Erhitzen der Flüssigkeit beschleunigt werden; etwas energischer wirken schon die wasserlöslichen Stärkederivate und äusserst energisch der Alkohol. Die Darstellung des einfachsten Chromchromats geschieht nach der Gleichung:



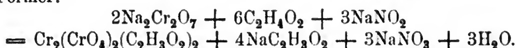
$$5K_2Cr_2O_7 + 5H_2SO_4 + 6H_2 = 2Cr_2(CrO_4)_3 + 5K_2SO_4 + 11H_2O.$$

Wendet man das Natriumbisulfit an:



$$5K_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 + 6NaHSO_3$$
$$= 2Cr_2(CrO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 5K_2SO_4 + 5H_2O.$$

In glatter Weise geht die Reduction mit Nitrit vor sich. Die Darstellung eines Chromchlorchroms $Cr_2(CrO_4)_2Cl_2$ geschieht mit 2 Mol. Chromkali, 6 Mol. Salzsäure und 3 Mol. Nitrit, eines chromessigsauren Chroms $Cr_2(CrO_4)_2(C_2H_3O_2)_2$ mit 6 Mol. Essigsäure statt Salzsäure nach der Formel:



$$2Na_2Cr_2O_7 + 6C_2H_4O_2 + 3NaNO_2$$
$$= Cr_2(CrO_4)_2(C_2H_3O_2)_2 + 4NaC_2H_3O_2 + 3NaNO_3 + 3H_2O.$$

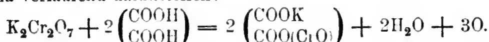
Das letztere Salz eignet sich besonders für Druckereizwecke. Die Darstellung dieser billigen Beize erfolgt z. B. mit 6 k Bichromat (Chromnatron), 3,6 k 50proc. Essigsäure und 3,2 k 50proc. Bisulfits oder mit 6 k Chromnatron, 7,2 k 50proc. Essigsäure und 2,15 k käuflichen Nitrits. Es entstehen 56 k Chromacetochromat von 25° B. Während auch andere Chromchromate für Druckereizwecke verwendbar sind, jedoch, um die Nebenwirkung der Chromsäure beim Dämpfen und die Schwächung des Gewebes zu verhüten, ein Zusatz von Natriumacetat zu der Druckfarbe nothwendig wird, enthält die nach dem Reductionsverfahren dargestellte Beize von selbst Natriumacetat. Von besonderem Interesse erscheint das fluorchromsaure Chrom, einerseits deswegen, weil es die Vorzüge des Fluorchroms mit denen des Chromchromats vereinigt, andererseits aber die höchst willkommene Eigenschaft besitzt, die kupfernen Gefässe nicht anzugreifen, welcher Nachtheil dem Fluorchrom zukommt und der allgemeinen Verbreitung dieser sonst ausgezeichneten Beize im Wege steht. In den wenigen Fällen, wo die Färbung mit Fluorchrom „nachchromirt" wird, weil Chromkali der oxydirenden Wirkung halber ausgeschlossen ist, dann bei den seltenen Färbeprocessen, wo durch die oxydirende Wirkung des Bichromats die Farbe erst hervorgerufen wird, kann das Chromfluorchrom mit Vortheil nicht verwendet werden, sonst ist ihm aber, besonders beim Beizen der Wolle, stets der Vorzug zu geben; die damit erzielten Farben sind gleichmässiger, reiner, tiefer, dauerhafter und walkechter und die Waare behält viel weicheren Griff, als beim Ansieden mit Chromkali. Uebrigens leistet ein Gemisch von Chromkali und Fluorchrom in einem für die betreffende Farbe entsprechenden Verhältniss beinahe ebenso gute Dienste, wie das reine Chromfluorchrom. Handelt es sich aber darum, es in reinem Zustande herzustellen, so können das obige Verfahren der theilweisen Reduction, dann die Lösung des Chromoxyds in einer Mischung von Chromsäure

und Flusssäure und schliesslich die Umsetzung des Chromsulfochromats mit Fluorcalcium zur Darstellung verwendet werden.

Ueber Beizen von Wolle mit Chrom haben L. Liechti und J. J. Hummel (Mon. sc. 1895, 94, 193 u. 340) eine grössere Anzahl von Versuchen angestellt. Die Wolle übt zunächst eine Anziehung auf die Säure des Beizmittels aus; um nun zu vermeiden, dass sich basisches Salz auf der Faser absetzt, ist es rathsam, Säure zuzusetzen, und zwar vorwiegend organische Säuren. Es ist wahrscheinlich, dass die Amidogruppen der Wolle die Säure und die Carboxylgruppe die Base anzieht, so dass sich schliesslich saures Salz auf der Faser absetzt.

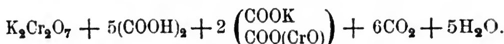
Chrombeizen für Wolle. J. J. Hummel und W. M. Gardner (J. Chemical 1895, 452) fanden, dass Salz- und Salpetersäure als Zusatz zu Kaliumbichromat selbst in geringen Mengen zur Beize zugesetzt eine Erschöpfung des Bades ermöglichen, während Schwefelsäure und Essigsäure hierzu nur in grösseren Mengen fähig sind.

Beizen der Wolle mit Kaliumdichromat. Nach A. Ganswindt (Chemzg. 1895, 454) ist die übliche Vorschrift 3 Proc. Dichromat (vom Gew. der Wolle) und 1 Proc. Schwefelsäure wenig geeignet, Chromoxydniederschlag auf der Wolle zu liefern. Kocht man Wolle in einer derartigen Beizflotte $1^1/_2$ bis 2 Stunden, so erscheint dieselbe nach dieser Zeit schwach gelblich gefärbt; eine chemische oder selbst eine mechanische Bindung von Chrom in irgend einer Form hat nicht stattgefunden, die gelbe Farbe der Wolle lässt sich durch fleissiges Auswaschen vollständig wieder entfernen. Auch beim üblichen Weinsteinverfahren findet nur theilweise Zersetzung des Chromats statt. Selbst bei Verwendung von 3 Th. Chromat und 3,5 Th. Weinstein sieht die Wolle nach dem Beizen klar und rein grün aus; eine wirklich mit Chromhydrat beladene Wolle zeigt dagegen die charakteristische graugrüne Farbe des Chromhydrates und lässt sich durch scharfes Spülen von letzterem befreien bis auf geringe Spuren, welche sich in den tütenförmigen Einschachtelungen auf der Oberfläche der Wollfaser (vielfach fälschlich als „Schuppen" bezeichnet) mechanisch eingelagert haben. — Oxalsäure reducirt die Chromatlösung, es tritt aber keine Grünfärbung der Lösung ein, sondern die Oxalsäure reducirt die Chromate in die violette Modification der Chromsalze. Das Endproduct ist Chromikaliumoxalat, und man könnte geneigt sein, den Process als nach folgendem Schema verlaufend darzustellen:



$$K_2Cr_2O_7 + 2\begin{pmatrix}COOH\\COOH\end{pmatrix} = 2\begin{pmatrix}COOK\\COO(CrO)\end{pmatrix} + 2H_2O + 3O.$$

Dann wären zur Reduction von 295 Th. Dichromat 180 Th. Oxalsäure erforderlich. Wohl entweicht bei der Reduction ein farbloses Gas; dasselbe ist aber nicht Sauerstoff. Auch tritt beim Aufeinanderwirken von 180 Th. Oxalsäure auf 295 Th. Dichromat keinerlei Reduction ein. Operirt man mit ganz concentrirten Lösungen, so tritt sofort eine sehr stürmische Gasentwickelung ein; dieses Gas ist Kohlensäure; der Process verläuft daher nach dem Schema:



$$K_2Cr_2O_7 + 5(COOH)_2 + 2\begin{pmatrix}COOK \\ COO(CrO)\end{pmatrix} + 6CO_2 + 5H_2O.$$

Demnach gehören zur Reduction von 295 Th. Dichromat 450 Th. Oxalsäure, dem Gewichte nach also etwas mehr als Weinstein; dafür ist aber auch die Oxalsäure nicht einmal halb so theuer. Durch insgesammt 80 Parallelfärbungen, erst im kleineren Maassstabe, später im Grossen mit Wollstücken, ist die Verwendbarkeit der Oxalsäure an Stelle des Weinsteins beim Beizen der Wolle nachgewiesen. Vergleicht man die damit erhaltenen Nuancen mit denen unter gleichen Versuchsbedingungen auf Weinsteinbeize erhaltenen, so zeigt sich im Allgemeinen eine völlige oder fast völlige Uebereinstimmung. Soweit die Erfahrungen bis jetzt reichen, scheint die Oxalsäurebeizung eine kleine Verschiebung der Nuance nach rechts (im Sonnenspectrum) zu bewirken; bei der Chrombeizung ist die Differenz verhältnissmässig gering; weit drastischer wird die Nuancenverschiedenheit beim Färben auf mit Alaun und Weinstein bezw. Oxalsäure gebeizter Wolle; am überraschendsten ist im letzteren Falle die Differenz beim Blauholzextract: auf Weinsteinbeizung wird ein dunkles Graublau, auf Oxalsäurebeizung ein feuriges Marineblau erhalten; unter gleichen Umständen gibt Alizarinorange N auf Alaun und Weinstein ein Orangeroth, auf Alaun und Oxalsäure ein reines Orange. Diese Erscheinung der Nuancenverschiebung innerhalb des Spectrums darf daher wohl als eine der Oxalsäure zukommende Eigenschaft betrachtet werden, und sie gestattet weiter den Schluss, dass die durch den Färbeprocess auf einer gebeizten Wollfaser erzeugte Färbung nicht allein abhängig ist von den beiden Bestandtheilen eines Farblackes, d. h. dem betreffenden Farbstoff und dem betreffenden Metall, sondern dass die Färbung auch abhängig ist von den Bedingungen, unter denen sich der Farblack bildet, also auch von Säure, an welche das betreffende lackbildende Metall gebunden ist.

Chrombeize. Nach R. (Oesterr. Woll. 1895, 514) ist Weinstein dem Wollhaar dienlicher als Oxalsäure.

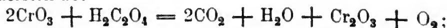
Oxalsäure in der Wollfärberei ersetzt nach P. Körner (Färbz. 6, 264) vortheilhaft den Weinstein, auf 2,5 Proc. Chromkali kommen 3 Proc. Oxalsäure.

Die Rolle der Oxalsäure beim Aetzen von Küpenblau erklärt W. Schaposchnikoff (Färbz. 6, 164; 7, 19) in folgender Weise: 1. die Schwefelsäure setzt aus Kalichromat die Chromsäure in Freiheit:



$$K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O + CrO_3;$$

2. die freiwerdende Chromsäure oxydirt die Oxalsäure und gibt dabei Sauerstoff ab:



$$2CrO_3 + H_2C_2O_4 = 2CO_2 + H_2O + Cr_2O_3 + O_2;$$

3. Sauerstoff zerstört in statu nascendi Indigo, verwandelt ihn in Isatin, worauf das Aetzen beruht:



$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + O_2 = 2C_8H_5NO_2;$$

4. das ausscheidende Chromoxyd löst sich im Ueberschusse der Schwefelsäure auf:



$$Cr_2O_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O.$$

Dagegen behaupten Mullerus und Margulies (das. Heft 15) die Chromsäure gehe beim Aetzen von Küpenblau im sauren Bade zunächst in das intermediäre Oxyd CrO_2 über und werde hierauf zu Cr_2O_3 reducirt:



$$2CrO_3 + 2H_2C_2O_4 = 2H_2O + 4CO_2 + 2CrO_2,$$



$$2CrO_2 + H_2C_2O_4 = H_2O + 2CO_2 + Cr_2O_3.$$

Milchsäure als Beize für Wolle. Nach E. Hoffmann (Färbz. 7, 65) ist Milchsäure für die meisten Alizarinfarben als Hilfsbeize beim Chromsud vortheilhafter als Weinstein und besonders als Oxalsäure. In erster Linie geben Alizarinroth, Alizarinblau, Anthracenblau, Anthracenbraun auf Sud mit Chromkali und Milchsäure dunklere Färbungen als auf Sud mit Chromkali und Weinstein; gegenüber Chromkali und Oxalsäure ist der Unterschied noch auffallender, z. B. wurde bei Alizarinblau SRW und WX mit 14 Proc. Farbstoff auf Milchsäuresud dieselbe Tiefe erzielt wie mit 15 Proc. auf Weinsteinsud und 16,5 Proc. auf Oxalsäuresud. Bei einer Mischfärbung aus Anthracenbraun und Anthracengelb war der Unterschied in der Tiefe der Farbe zwischen Milchsäuresud einerseits und Weinstein- bez. Oxalsäuresud andererseits noch viel auffallender. Er trat weniger stark bei helleren Färbungen aus Alizarinroth und Anthracengelb hervor. Vermuthlich fixirt Milchsäure mehr Chrom auf der Faser als Weinstein, ganz besonders aber als Oxalsäure, denn es erscheint nach dem Sud mit Milchsäure die Wolle am dunkelsten chromirt, die Sudflotte am klarsten, während bei Oxalsäure das Gegentheil der Fall ist. Auch Weinstein steht in dieser Hinsicht hinter Milchsäure zurück, wenn auch in geringerem Maasse als Oxalsäure.

Metalloxyde auf pflanzlicher Faser lassen sich nach A. Bonnet (C. r. 121, 700) besonders durch ätzende Alkalien fixiren. Taucht man z. B. Baumwolle in ammoniakalische Kupferlösung und wäscht dann mit Wasser, so bleiben nur Spuren des Oxyds in der Faser zurück, fügt man aber zu der Lösung kleine Mengen Aetzkali oder Aetznatron, so wird das Metalloxyd von der Faser fixirt. Ammoniakalische Zinklösung gibt das Oxyd direct, auch ohne Zusatz von Alkali, an die Pflanzenfaser ab, ebenso verhält sich ammoniakalische Kobaltoxydlösung.

Fixirung der Diaminfarben durch nachträgliche Behandlung der Färbungen mit Metallsalzen. Nach A. Kertész (Färbz. 6, 65) erhält man besonders durch Nachbehandlung mit Chromkali in allen Fällen Färbungen, die der stärksten Wäsche ausgesetzt werden können, ohne dass die Nuance oder die Intensität wesentlich leidet. Handelt es sich jedoch um Wasch- bez. Walkechtheit neben weisser Baumwolle, so dürften Diamintiefschwarz SS, mit Chromkali nachbehandelt, Diaminbraun B, mit Chromkali und Kupfervitriol nachbehandelt, Diaminbronze G, mit Fuchsin nachbehandelt, die besten sein und den meisten Ansprüchen, so für Webgarne, Leinenstoffe, Zwirn und Tricotagen u. s. w. entsprechen.

Diaminfarben in der Färberei der Strangseide bespricht H. Silbermann (Färbz. 6, 365). Die meisten Modenuancen und Abstufungen von Grau können, abgesehen von der Combination Gelb, Roth, Blau, mit Diaminblau 2 B oder Diaminschwarz BH als Grundirung unter Zusatz von Primulin, unter Umständen Diamincatechu, erzielt werden, wobei natürlich die der beabsichtigten Nuance entsprechende Wahl des Entwicklers zu treffen ist; gewöhnlich werden Phenol, α-Naphtol und Resorcin verwendet; für Nuancen mit gelblichem bez. grünlichem Schein wird nach dem Diazotiren einfach durch schwache Sodalösung geführt. Die blauen Farben werden für klare Töne mit Diaminreinblau, für dunkle mit Diaminschwarz BH, Diaminschwarz BO und Diaminblau 3 B in verschiedenen Procentsätzen und unter Anwendung geeigneter Entwickler hergestellt. Ein dunkles Marineblau liefert das Diaminschwarz BH (5 Proc.), unter Zusatz von 10 Proc. Essigsäure gefärbt und mit β-Naphtol entwickelt. Einen röthlicheren, dunkleren Ton ergibt das Diaminschwarz BO (5 Proc.) mit Essigsäure gefärbt und nach dem Diazotiren durch schwache Sodalösung durchgenommen; eine lichtere und klarere Nuance wird mit demselben Procentsatz und Entwickeln mit Naphtylamināther erhalten; eine etwas dunklere und lebhaftere, weniger röthliche durch Copulirung mit Blauentwickler AN. Helles Marineblau liefert das Diaminblau 3 B (5 Proc.) mit 10 Proc. Essigsäure gefärbt und nach dem Diazotiren durch ein schwaches Sodabad passirt. Blaue Nuance ohne Rothstich erzielt man mit Diaminreinblau unter Zusatz von 10 Proc. Essigsäure und Durchnahme durch ein schwaches Sodabad. — Violette Nuancen können durch Combiniren von Primulin mit Diaminblau, Diaminschwarz oder Diaminreinblau und Entwickeln mit β-Naphtol erzielt werden; etwas trübere Töne mit Diamincatechu und Diaminblau 2 B (gefärbt unter Zusatz von 20 Proc. essigsaurem Ammoniak) und Passiren der diazotirten Waare durch ein schwaches Sodabad, beispielsweise 1 Proc. Diamincatechu und 3 Proc. Diaminblau, während man mit anderen Mischungsverhältnissen z. B. 2 : 1 ins Graue nuancirte Fleischfarben erhält. — Braune Farben lassen sich, wie bereits erwähnt, mit Diamincatechu erzielen; braunrothe werden mit einem Gemisch von Primulin (15 Proc.) mit Diamincatechu (1,5 Proc.) unter Zusatz von 20 Proc. essigsaurem Ammoniak gefärbt und mit β-Naphtol entwickelt, klarere und röthere Bordeaux mit entsprechend geändertem Mischungsverhältniss. — Grün wird durch Combiniren von Primulin mit Diaminreinblau unter Zusatz von 10 Proc. Essigsäure gefärbt und nach dem Diazotiren durch eine schwache Sodalösung passirt; durch entsprechende Aenderung des Verhältnisses beider Farbstoffe hat man es in der Hand, verschiedene Nuancen und Abstufungen zu erzielen; 10 Proc. Primulin und 6 Proc. Diaminreinblau liefern ein sattes Russischgrün, 10 Proc. Gelb und 3 Proc. Blau ein mittleres Moosgrün und 5 Proc. Gelb mit 1 Proc. Blau ein Maigrün. Das Schwarz kann mit verschiedenen Diaminschwarzmarken und Entwicklern erzielt werden, wobei die bekannten, in der Baumwollfärberei üblichen Nuancirungsregeln gültig sind. Das Diaminblau 2 B

(50 Proc.) liefert allein mit 5 Proc. Essigsäure gefärbt und mit α-Naphtol entwickelt ein ins Grünliche spielendes Schwarzgrau, das Diaminschwarz BH (15 Proc.) mit 10 Proc. Essigsäure gefärbt und mit 6 Th. β-Naphtol und 2 Th. Resorcin copulirt ein Schwarz mit violetter Uebersicht. Durch Erhöhung der Resorcinmenge oder durch Combiniren mit einer Spur von Diamingrün lässt sich Tiefschwarz erzielen.

Wasch- und Seifenechtheit der substantiven Baumwollfärbungen sucht L. Caberti (Färbz. 6, 68) durch Nachbehandlung mit Chromverbindungen zu erhöhen.

Beständige Azofarben. L. Caberti und A. Feer (Färbz. 7, 82) empfehlen die von A. Feer angegebenen Farben. Man präparirt Leinwand und β-Naphtol und reducirt nach Möglichkeit die Menge von ricinusölsulfosaurem Natrium (Sulforicinat), welche man gewöhnlich zugibt. Man wendet meistens die folgenden Mengen an:

2 k β-Naphtol,
2 „ Natronlauge 38° Bé.,
2 „ ricinusölsulfosaures Natrium und
100 „ Wasser.

Man wendet die Vorsicht an, bei möglichst niedriger Temperatur zu trocknen. Man kann auch das Naphtol LC der Farbenfabriken gebrauchen und den Zusatz an Türkischrothöl vermindern. Nach dieser Vorbereitung druckt man die folgenden Farben:

Roth TM.

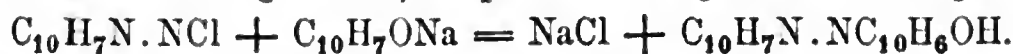
40 *l* Stärke-Traganth-Verdickung,
4 k Naphtolroth in Teig (Thann und Mülhausen) und
200 bis 300 cc Essigsäure 5° Bé.

Granat TM.

40 *l* Verdickung wie für Roth,
4,5 k Naphtolgranat in Teig (Thann und Mülhausen) und
200 bis 300 cc Essigsäure 5° Bé.

Die grösseren Mengen sind für den Winter berechnet, während des Sommers muss man die Hälfte, ja selbst ein Viertel nehmen, da besonders das Granat eine leichte Neigung hat, sich zu zersetzen, wenn es mit dem Verdickungsmittel gemischt ist; daher empfiehlt es sich, nur so viel Farbe anzusetzen, wie man gebraucht. (Vgl. Z. angew. 1896, Heft 7.)

Erzeugung von Azofarbstoffen in der Faser. Nach A. Karasek (Ber. österr. 1895, 79) ist eine der gebräuchlichsten und ältesten Eisfarben das aus α-Naphtylamin und β-Naphtol entstehende Bordeauxroth: α-Naphtylamin wird unter Kühlung diazotirt:



$$C_{10}H_7NH_2 + NaNO_2 + 2HCl = C_{10}H_7N.NCl + NaCl + 2H_2O,$$

diese Diazoverbindung auf mit β-Naphtolnatrium geklotzten Stoff gedruckt:

$$C_{10}H_7N.NCl + C_{10}H_7ONa = NaCl + C_{10}H_7N.NC_{10}H_6OH.$$

Die technische Ausführung im Grossbetriebe ist wohl für alle Eisfarben im Wesentlichen dieselbe. Der wesentliche Unterschied gegen die früheren Verfahren besteht darin, dass zur Vermeidung jeglichen Ueberschusses von freier Mineralsäure genügende Mengen Natriumacetat zu-

gefügt werden und der Naphtolklotze Türkischrothöl beigegeben wird. Letzteres spielt bei dem eigentlichen Process gar keine chemische Rolle; die Bildung eines Oleats ist nicht anzunehmen, sondern die Wirkung eine mehr mechanische, die freie Türkischrothölsäure lagert sich mit zwischen den unlöslichen Farbstoffmolecülen ab und gibt den Färbungen ein viel frischeres Aussehen. Die Combination der verschiedenen Amine mit β-Naphtol ist nun eine sehr mannigfaltige. Bei der Anwendung in der Praxis haben sich wirklich bewährt und gehalten: p-Toluidin ein volles Gelborange, m-Nitranilin ein feuriges röthliches Gelb, α-Naphtylamin ein Bordeauxroth, β-Naphtylamin ein Türkischroth. — Imprägnirt man statt mit β-Naphtol mit α-Naphtol, so erhält man eine Reihe von anderen Nuancen, die jedoch dadurch alle in's Bräunliche gezogen werden, und ebenso kann man die Diazoverbindungen in verschiedenen Verhältnissen mischen, je nach der gewünschten Nuance; so erhält man z. B. aus α-Naphtylamin und β-Naphtylamin mit β-Naphtol schöne Kirschroths. — Für die Praxis von hervorragender Bedeutung war die Einführung des Paranitranilinroths, welches sich namentlich in den Druckereien eingebürgert hat. Es ist dies die Combination von diazotirtem Paranitranilin mit β-Naphtol und gibt ein Roth, welches für billigere Artikel dem Türkischroth vorgezogen wird. Als es zuerst in den Handel kam, hatte man grosse Mühe, nach den Vorschriften der deutschen Farbenfabriken ein brauchbares Roth zu erzielen; die Nuance war mehr ein Orange, oft trüb, was nicht zum Wenigsten an der noch mangelnden Reinheit des Paranitranilins gelegen war. Man muss ein beinahe chemisch reines krystallisirtes Product verwenden, und das hatte, trotz der Einfachheit des chemischen Processes, im technischen Betrieb seine Schwierigkeiten. Man geht bei Darstellung des Paranitranilins vom Acetanilid aus, nitrirt und verseift die Acetylgruppe. Reines Paranitranilin hat den Schmelzpunkt 147 und gibt beim Diazotiren keinen Rückstand. — In den Druckereien wird Paranitranilin in einem Ueberschuss von Salzsäure mit heissem Wasser gelöst, nach dem Abkühlen mit Eis versetzt und die entsprechende Nitritlösung langsam zugelassen. Die Diazolösung wird hierauf filtrirt und mit der Verdickung ein der angewandten Salzsäure entsprechender Ueberschuss von Acetat zugesetzt und nochmals durch ein Haarsieb gepresst. Der Diazoansatz wird nun in eisernen Farbkästen, welche emaillirt sind und in Eis stehen oder von der Kälteflüssigkeit einer Eismaschine umspült werden, gebracht und ist für den Druck des geklotzten Gewebes fertig. — Behufs Klotzens, d. h. Imprägnirens mit Naphtolnatriumlösung wird das β-Naphtol in der äquivalenten Menge Natronlauge gelöst, mit Wasser verdünnt und Türkischrothöl zugesetzt und der Stoff durchgezogen und getrocknet. Man hat früher nach einer Vorschrift der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning Thonerdenatron statt Rothöl angewandt, ist aber davon abgekommen. — Als sehr fühlbare Uebelstände machen sich die geringe Haltbarkeit der Diazolösungen, sowie auch die des geklotzten Stoffes bemerkbar. Letztere vergilben an der Luft nach wenigen Stunden,

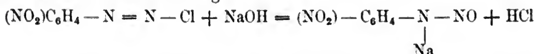
und nach Lauber wirkt auch elektrisches Licht stark zersetzend auf dieselben. Man hat versucht, durch verschiedene Zusätze die geklotzten Stoffe haltbarer zu machen; so schlugen Meister Lucius & Brüning Glucose vor, die sich aber nicht bewährt hat, und Lauber ermöglicht es, durch einen Zusatz von Antimonoxyd in Glycerin geklotzte Stoffe angeblich wochenlang ohne jede Veränderung für den Druck aufzubewahren. Die weissen Stellen sollen damit besonders schön ausfallen; zugleich dient es basischen Farbstoffen als Beize. Zieht man Paranitranilinroth durch Kupfernitrat, so erhält man ein schönes echtes Braun; überhaupt ist die Wirkung der Metallsalze eine zersetzende auf die Druckfarbe: Eisen-Chrom-Zinksalze wirken ähnlich. Ferrocyankalium wirkt reservirend für Weiss, ist jedoch sonst ohne Einfluss auf die Nuance. Ein die Anwendung erschwerender Umstand ist die leichte Zersetzlichkeit des Diazokörpers bei gewöhnlicher Zimmertemperatur. Für die Druckfabriken entstanden durch die Frage der Eisbeschaffung neue Sorgen und man musste sich zum Bau von Kellern oder Aufstellung von Eismaschinen entschliessen. Das Bestreben der Farbenfabriken war daher darauf gerichtet, Basen zu finden, deren Diazokörper höhere Temperaturen ohne Zersetzung aushalten. (Vgl. Z. angew. 1895, 610.)

Erzeugung und Umwandlung von Azofarbstoffen auf der Faser bespricht M. Philip (Z. angew. 1895, 345). Die Hauptverwendung finden die Fibrazofarben zum Drucken. Das Gewebe wird zuerst auf der Klotzmaschine mit der Grundirungsflüssigkeit imprägnirt, sogleich, am besten auf der Hotflue, bei nicht zu hoher Temperatur getrocknet und dann sofort nach dem Erkalten mit der verdickten, eisgekühlten Diazolösung bedruckt, wobei sich die Farbe augenblicklich entwickelt; dann trocknet, wäscht und seift man. Bei Verwendung der Lauber'schen Antimonbeize kann zwischen dem Grundiren und Entwickeln beliebig lange Zeit verstreichen. Um den immerhin unbequemen Gebrauch von Eis zu umgehen, hält man nach der Vorschrift der Höchster Farbwerke die Druckfarbe in zwei sich unverändert haltenden Stammfarben vorräthig, von denen die eine aus dem Amin, Natriumnitrit und Traganthverdickung, die zweite aus Salzsäure und Traganthverdickung besteht, die man dann erst direct vor der Verwendung in dem berechneten Verhältniss mischt und mit Natriumacetat versetzt. Man kann nach dem „Verfahren ohne Eis“ ebenso gute Erfolge erzielen, wie nach demjenigen „mit Eis“, aber das letztere dürfte doch das sicherere sein. Die Erzeugung von Mustern geschieht, indem man an gewissen Stellen auf dem grundirten Stoff eine Weissreserve von Zinnsalz aufdruckt, welches bei der Entwickelung den Azofarbstoff an diesen Punkten reducirt und weisse Muster bildet, oder man kann vor der eigentlichen Entwickelung verschiedene Diazolösungen aufdrucken, die dann bunte Muster liefern, und nachher den Grund entwickeln. — Das Färben von Stückwaare geschieht durch Imprägniren mit der Naphtolnatriumlösung unter Zusatz von Türkischrothöl, Trocknen und Ausfärben in der mit Eis gekühlten Diazolösung. Schwieriger schon stellt sich das Färben von Garn im Strang und von

loser Baumwolle, besonders bei letzterer, da der Zusatz von Türkischrothöl leicht die Spinnfähigkeit beeinträchtigt. Bei den Vortheilen, die jedoch das Färben der losen Baumwolle bietet, hat man dies Problem so eifrig bearbeitet, dass nunmehr doch u. a. in Sachsen und in Holland bedeutende Quantitäten loser Baumwolle besonders mit Paranitranilin- und Nitrosaminroth gefärbt werden, welche nur von dem Uebelstand des Abrussens nicht ganz frei sind. Von den vielen möglichen Combinationen diazotirter Amine und Phenole ist es nur eine beschränkte Zahl, welche technischen Werth besitzt. Bei diesen wird fast ausschliesslich β Naphtol, zuweilen auch α-Naphtol oder Gemische beider verwendet. Mit den Diazoverbindungen der verschiedenen Amine liefern sie die folgenden Nuancen:

	β-Naphtol	α-Naphtol
Anilin	Orange	Röthlichbraun
p-Toluidin	Orange	Röthlichbraun
m-Nitranilin	Gelborange	Gelblichbraun
p-Nitranilin	Scharlachroth	Catechubraun
Nitro-p-Toluidin	Orange	Röthlich-Puce
α-Naphtylamin	Bläulich-Bordeaux	Röthlich-Puce
β-Naphtylamin	Türkischroth	Röthlich-Puce
Amidoazobenzol	Dunkelroth	Röthlich-Puce
o-Amidoazotoluol	Gelblich-Bordeaux	Röthlich-Puce
Benzidin	Puce	Dunkelbraun
Tolidin	Puce	Dunkelbraun
Dianisidin	Violett	Schwarzviolett.

Der wichtigste von diesen Farbstoffen ist das aus β-Naphtol und diazotirtem p-Nitranilin entstehende *Paranitranilinroth*, ein hervorragend schönes und reines Roth, das um so reiner und blaustichiger ausfällt, je reiner das verwendete p-Nitranilin war, je weniger o- und m-Product es enthielt. Einen interessanten Concurrenten bekam dieser Farbstoff im sogenannten *Nitrosaminroth* der *Badischen Anilin- und Sodafabrik*. Die von *Schraube* und *Schmidt* und von *Bamberger* beobachtete Umlagerung der Diazoverbindungen in Nitrosamine im Sinne der Gleichung:



$$(NO_2)C_6H_4-N=N-Cl+NaOH=(NO_2)-C_6H_4-\underset{\displaystyle Na}{\underset{|}{N}}-NO+HCl$$

und die Rückbildung der Diazoverbindung aus dem Nitrosamin unter Einwirkung von Säure fand hier sogleich technische Verwerthung. Das p-Nitrodiazobenzol (diazotirtes p-Nitranilin) geht durch Behandlung mit concentrirter Natronlauge in das krystallinische, beständige Nitrophenylnitrosaminnatrium über, welches als 25proc. Paste in den Handel kommt. Indem man diese Paste nun unmittelbar vor der Verwendung durch Salzsäure in die Diazoverbindung zurückverwandelt und Natriumacetat hinzufügt, hat man das Entwickelungsbad ohne Anwendung von Eis und Nitrit, also in höchst einfacher Weise, hergestellt und kann mit demselben reinere und blaustichigere Töne als mit dem gewöhnlichen p-Nitranilin erzeugen. — Zu bemerken ist, dass das Nitrosamin direct auf Seide rein gelbe Nuancen von vollständiger Wasser-, hervorragender Seifen- und

sehr guter Lichtechtheit bei grosser Billigkeit liefert. — Ein weiterer ebenfalls rother Fibrazofarbstoff ist das aus β-Naphtol und diazotirtem β-Naphtylamin erhältliche Azo-Türkischroth, ferner sind hervorzuheben: Azobordeaux aus β-Naphtol und diazotirtem α-Naphtylamin, Echtazogranat aus β-Naphtol und diazotirtem Amidoazotoluol, welches die Nuance des auf Thonerdeeisenmordant erzeugten Alizaringranats aufweist und ohne Zusatz von Eis zum Drucken verwendet werden kann, Azopuce aus β-Naphtol und diazotirtem Benzidin und Tolidin und endlich Diazoschwarz und Diazoechtschwarz aus β-Naphtol und Gemischen von diazotirtem Benzidin und Dianisidin. — Eine besondere Stellung nimmt das sog. Dianisidinnaphtolblau ein, welches, durch Einwirkung von diazotirtem Dianisidin auf β-Naphtol bei Gegenwart von Kupfer- und geeigneten Fettsäureverbindungen erhalten, ein echtes und brillantes Blau darstellt, das bei grosser Billigkeit Küpenindigo in der Lichtechtheit übertrifft. Wendet man statt des β-Naphtols eine von den Höchster Farbwerken unter der Bezeichnung „Naphtol D“ in den Handel gebrachte Naphtolcomposition an, so erhält man ein licht-, seifen- und schweissechtes Blau von etwas rötherer Nuance. — Die Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffe zeichnen sich durch grössere Billigkeit und Einfachheit des Färbens vor den vermittels Beizen auf der Pflanzenfaser zu befestigenden adjectiven Farbstoffen aus. Leider war die Wasch-, Säure- und Lichtechtheit dieser substantiven Farbstoffe in vielen Fällen nicht genügend. Diesem Uebelstand wurde durch das sog. Diazotirverfahren abgeholfen, das zuerst beim Primulin von A. Green Anwendung fand, bald auf verschiedene Diaminschwarzmarken und dann weiter auf eine ganze Zahl anderer Diaminfarbstoffe ausgedehnt wurde. Beständig nimmt die Zahl dieser Diazotirfarbstoffe zu, denn der Erfolg war ein vorzüglicher nach dreifacher Richtung hin: Erstens können aus hellen Tönen durch sehr billige Mittel tiefe, ja sogar schwarze Nuancen erzeugt werden, zweitens sind diese Färbungen von meist vollständiger Waschechtheit, sehr grosser Schweiss- und Reibechtheit und guter Lichtechtheit, und drittens bleibt die Faser vollkommen erhalten, ja wird sogar eher gestärkt als geschwächt. Bei diesen Vortheilen, welche die Diazotirfarbstoffe bieten, kann es nicht Wunder nehmen, dass sie sich in fast allen Zweigen der Baumwollfärberei schnell eingebürgert haben und z. B. für Strumpfgarne und Tricotagen, für die Färbung von loser Baumwolle und Cops in mechanischen Apparaten sogar von ganz hervorragender Bedeutung geworden sind. Hinzu kommt noch die Einfachheit des Verfahrens. Die ganze Ausführung besteht in 3 einfachen Operationen, nämlich: 1. Färben in heissem Bade während etwa 1 Stunde, 2. kurze Passage durch das kalte Nitritbad, 3. kurze Passage durch das kalte Entwickelungsbad. Als Farbstoffe kommen hier nur solche substantive Baumwollfarbstoffe in Betracht, welche noch eine leicht diazotirbare Amidogruppe enthalten, und dieses sind vor Allem die Abkömmlinge des Benzidins und seiner Analogen, welche mit der Amidonaphtoldisulfosäure H, Cleve's α-Naphtylaminsulfosäure und der γ-Amidonaphtol-

sulfosäure ganz oder zum Theil gepaart sind. Die erstere findet sich namentlich als Componente der verschiedenen Diaminblaumarken von Casella und den Benzoblaumarken von Bayer, sowie im Azo-Mauve von Oehler, die Cleve'sche α-Naphtylaminsulfosäure in den Diazurinmarken Bayer's, die γ-Amidonaphtolsulfosäure in den Diaminbraun- und Diaminschwarzmarken Casella's. Ferner gehören hierher: Diaminorange, Azobordeaux, Baumwollbraun, Diamincatechu, welcher den natürlichen Catechu schon zum Theil erfolgreich ersetzt haben soll, die Diaminogene Casella's, von denen das Diaminogen extra eine sogar Indigofärbungen übertreffende Lichtechtheit und vorzügliche Wasch- und Säureechtheit zeigt, die Tabora-, Nyanza- und Columbiaschwarz-Marken der Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, die Sambesi-Grau-, Blau-, Schwarz- und Braun-Marken derselben Fabrik, die Oxamin-Marken der Badischen Anilin- und Sodafabrik u. a. m. Als Entwickler kommen hier und auch für die später zu beschreibenden Ingrainfarben namentlich folgende Phenole, Amine und Sulfosäuren in Betracht, von denen die phenolartigen in alkalischer, die basischen in neutraler oder saurer Lösung angewendet werden: Phenol (Gelbentwickler), Resorcin (Orangeentwickler, Entwickler F), β-Naphtol (Rothentwickler, Entwickler A), α-Naphtol (Rubinentwickler), m-Phenylendiamin (Entwickler C), Toluylendiamin (Entwickler E), Aethyl-β-Naphtylamin (Bordeauxentwickler, Entwickler B), Amidodiphenylamin (Echtblauentwickler AD), Schäffer'sche β-Naphtolmonosulfosäure S (Scharlachentwickler), sog. R-Salz (Granatentwickler), α- und β-Naphtylamin, Amidoazobenzol u. s. w. — Aus den verschiedenen Farbstoffen lassen sich nach dem Diazotiren mit den geigneten Entwicklern eine grosse Reihe sehr werthvoller, meist blauer, violetter, brauner und schwarzer Nuancen erhalten; in manchen Fällen genügt es sogar, um echte Färbungen zu erzielen, wenn nach dem Diazotiren einfach durch ein warmes Sodabad gegangen wird; so liefern z. B. Diazobrillantschwarz B und R auf diese Weise ein volles und sehr waschechtes Catechubraun. Fast alle diese Diazotirfarbstoffe sind übrigens auch als direct färbende Baumwollfarbstoffe werthvoll, nur besitzen sie eben nicht die Echtheit, wie nach dem Diazotiren und Entwickeln. — Nicht nur für die Baumwollfärberei sind die eben besprochenen Farbstoffe von hervorragender Wichtigkeit geworden, auch in der Seidenfärberei scheinen diese Diazotirfarben eine grosse Bedeutung zu gewinnen.

Lichtechtheit schwarzer Woll- und Halbwollstoffe untersuchte J. German (Färbz. 6, 84). Fixirt man sumachirte Waare einmal mit Eisenvitriol und einmal mit Kupfervitriol, färbt beide in gleicher Weise fertig und belichtet sie, so beginnt die Baumwolle der ersteren bereits nach 10 Tagen zu verbleichen, die der letzteren dagegen erst nach 40 Tagen. Die irrthümliche Meinung von der besseren Beständigkeit des Eisenschwarz findet ihre Erklärung dadurch, dass man dasselbe in der Regel mit ungleichwerthigem Chromschwarz vergleicht. Eisenvitriol gibt Grauschwarz und ist deshalb nur für Tiefschwarz verwendbar,

Chromkali dagegen Farben von lebhaftem blauen Ton und ist deshalb für das von der Mode seit vielen Jahren bevorzugte Blauschwarz unersetzbar. Belichtungen von zwei im Handel gangbaren Nuancen muss für Eisenschwarz eine bessere Echtheit ergeben, weil dieses der grösseren Farbmenge entsprechend länger zu widerstehen vermag. Beim Vergleich der Belichtungen von Blauholzfärbungen mit solchen künstlicher Farbstoffe ergibt sich ein sehr charakteristischer Unterschied. Während sich jene grünlich grau verändern und in dieser Nuance immer heller werden, verblassen diese röthlich grau und nehmen einen immer röther werdenden Ton an. Da Schwarz nichts anderes ist als ein sehr dunkles Grau, so bleibt eine nach dieser Richtung verbleichende Färbung der ursprünglichen Farbe länger ähnlich als eine nach rothgrau umschlagende, welche um so mehr von nicht belichteten Theilen absticht je fuchsiger sie wird. Aus diesem Grunde können Blauholzfärbungen, welche über den Schein betrachtet bereits stark gelitten haben, im auffallenden Licht noch als Schwarz gelten, während solche von künstlichen Farbstoffen in Auf- und Uebersicht gleichzeitig roth werden. Von thatsächlich gleich widerstandsfähigen Färbungen erscheinen deshalb erstere lichtechter als letztere und erklärt sich hieraus zum Theil die Bevorzugung von Blauholz für verschiedene Artikel.

Hämatoxylin auf chromirter Wolle ist nach P. T. Austen (J. Colour. 1895) nicht lichtechter als Hämateïn. Blauholzschwarz mit ungetrockneten Blauholzspänen auf chromirter Wolle gefärbt erweist sich als lichtunechter, als das gleiche Schwarz mit trockenem Holze gefärbt. Das ungetrocknete Holz enthält aber beträchtliche Mengen Hämatoxylin, das getrocknete dagegen Hämateïn. Der gewöhnliche Blauholzextract ist reich an Hämatoxylin. Das mit Extract gefärbte Schwarz ist deshalb lichtunechter als das mit getrocknetem Holz gefärbte. Hämolin enthält fast kein Hämatoxylin und färbt ziemlich lichtecht.

Lichtechtheit einiger Farbstoffe prüfte A. Lehne (Färbz. 6, 251).

Für Kammzugfärberei gibt es nach J. Berger (Färbz. 7, 81) unter den echten Farbstoffen verhältnissmässig wenige, die gutes Egalisirungsvermögen besitzen. Unter den rothen Farbstoffen sind es, mit gewisser Vorsicht gefärbt, die verschiedenen Marken Alizarinroth. Von Orange-Farbstoffen zeichnet sich Walkorange (Dahl & Cp.) besonders aus. Ihm zur Seite steht für Gelb Walkgelb derselben Firma. Für Grün ist Alizaringrün G und B (Dahl & Cp.) zu empfehlen. Die blauen Farbstoffe sind in grösserer Zahl vertreten. Alle Anthracenblaumarken, Brillant-Alizarinblau G und R, Brillant-Alizarincyanin G und 3G und Alizarincyanin R extra egalisiren leicht. Für Violett seien hier Galleïn, Gallocyanin (Durand) und Wollviolett (Bayer) erwähnt. — Diamantbraun (Bayer), Chrombraun (Höchst und Bayer) egalisiren leidlich. Anthracenbraun ist hier, obgleich es zur Herstellung brauner Nuancen fast unentbehrlich ist, nicht besonders hervorzuheben, doch

liefert es, mit einiger Vorsicht und unter gewissen Bedingungen gefärbt, gleichmässige Färbungen. — Diamantschwarz (Bayer), nach dem Einbadverfahren gefärbt, Alizarinschwarz (B. A. & S. F.), sowie Alizarincyaninschwarz (Bayer) geben bezüglich Gleichmässigkeit sehr günstige Resultate.

Färberei loser Baumwolle bespricht R. Michel (Färbz. 6, 185). Die Ueberlegenheit der heutigen substantiven Farbstoffe gegen die „Hölzer“ ist in der Färberei loser Baumwolle so vortheilhaft, dem Färber und Spinner sozusagen in die Augen springende, dass es gegenwärtig wohl kaum mehr eine derartige Färberei gibt, die sich gegen diese Errungenschaft der Farbenindustrie ganz verschlossen hält und nicht wenigstens eine gewisse Anzahl damit erzeugter Nuancen in ihre Farbenkarte eingereiht hat. In der That eroberte keine neue Farbstoffklasse ein Gebiet so rasch, wie die substantiven Farbstoffe das der Färberei loser Baumwolle. Dort, wo sich in der Färberei noch heute Naturfarbstoffe behaupten (und es ist ihr Verbrauch, obwohl im stetigen Rückgange begriffen, doch noch ein sehr bedeutender), gibt lediglich in besonderen Fällen eine zu ihren Gunsten ausfallende Kostenrechnung den Ausschlag, und bleibt es somit nur eine Frage der Zeit, dass ihnen auch diese letzte Existenzberechtigung genommen wird.

Färben loser Wolle im mechanischen Färbekessel bespricht E. Müller (Färbz. 6, 345).

Halbwollfärberei. G. Mecklenburg (Färbz. 6, 197) empfiehlt unabhängiges Färben von Wolle und Baumwolle in einem Bade. Er empfiehlt folgende Farbstoffe, welche im kochenden, neutralen Bade nur auf Wolle oder nur auf Baumwolle ziehen. Für Wolle: Naphtolblauschwarz, Naphtylaminschwarz 4B (Casella), Indischgelb, Alizaringelb (Bayer), Azoflavin (B. A. & S. F.), Neumethylenblau NX, Formylviolett, Walkroth (Casella), Orseilleersatz extra (Berl.), Croceïnorange (Kalle), Alkaliblau 6B (Oehler), Echtsäureviolett R, Anthracenroth, Tuchroth B (Bayer). Für Baumwolle: Diaminschwarz BH, Diamin- oder Benzoreinblau, Diaminorange D, Diaminechtgelb A, Diaminbraun M (Casella), Baumwollbraun RV (B. A. & S. F.), Micadobraun B, Micadoorange 4R, Micadogoldgelb 4G (Leonhardt), Directroth 5B, Directbordeaux G (Kalle). — Diese Baumwollfarbstoffe gehen bei schwachem Kochen nur sehr wenig auf die Wolle, was ungefähr dem oben erwähnten Nachdunkeln der Wolle beim Nachfärben der Baumwolle nach dem indirecten Verfahren entspricht. Besonders Directbordeaux G (Kalle) ist sehr geeignet, eine bisherige Lücke, die in dem Fehlen eines rothen nur auf Baumwolle ziehenden Farbstoffes bestand, auszufüllen. Als Färbeweise hält er das kochende Färben unter Zusatz von 20 bis 30 Proc. Glaubersalz für das richtigste. Ein zu starkes Kochen ist zu vermeiden, man nuancirt am besten in einer dem Siedepunkt naheliegenden Temperatur.

Schwarz auf Halbseide. Nach M. Böhler (Färbz. 7, 65) erwiesen sich am geeignetsten die verschiedenen Diaminschwarzmarken

RO, BO, sowie Diaminblauschwarz E. Man färbt diese in etwa 80 bis 90^0 heissem Bade, dem entsprechende Mengen von Seife und Glaubersalz beigefügt werden, während 1 bis 1$^1/_2$ Stunden und erhält bei Anwendung von 5 bis 6 Proc. Farbstoff eine blauschwarze oder dunkelblaue Grundfarbe, je nach der verwendeten röthlichen oder bläulichen Marke. Man spült sodann in reinem Wasser und behandelt danach die Waare auf einem möglichst kalten Bade, dem 4 Proc. Nitrit (salpetrigsaures Natron) und 10 bis 12 Proc. Salzsäure (vom Stoffgewicht) zugesetzt wurden. Auf diesem Diazotirbad zieht man 10 bis 15 Minuten um, spült wieder und entwickelt in einem frischen kalten Bade mit 0,8 Proc. Diaminpulver 93 Proc. und 2 Proc. Soda; hierauf wird leicht gespült. Die blaue Grundfarbe ist auf der Baumwolle durch die beiden letzten Operationen in Schwarz übergegangen; die Seide zeigt je nach der angewandten Marke Diaminschwarz eine röthlich-braune bis röthlich-blaue Färbung und bedarf zur endgültigen Fertigstellung eines Nachfärbens bez. Uebersetzens. Zum Nachfärben eignen sich speciell die sauerfärbenden schwarzen Farbstoffe, z. B. Naphtolschwarz und Naphtylaminschwarz.

Die Halbseidenbandfärberei hat nach H. Silbermann (Färbz. 6, 331) durch Entdeckung der substantivon Baumwollfarbstoffe eine fast gänzliche Umwälzung erfahren; wo früher die fertiggefärbten Garne verwendet wurden, was die Anwendung der Grège unmöglich machte, oder zu dem umständlichen Tanninbeizverfahren gegriffen werden musste, wird jetzt fast durchgehends im Band in einem, höchstens zwei Bädern gefärbt. Das Einbadverfahren bereitet indessen insofern einige Schwierigkeiten, als mehrere der betreffenden Farbstoffe unter den gewöhnlichen Umständen, also im schwach alkalischen oder neutralen Bade unter Zusatz von Glaubersalz, Kochsalz u. dgl. mehr auf Baumwolle, als auf Seide ziehen, z. B. Diaminblau BX; andere färben die beiden Farben sogar in verschiedenen Nuancen, wie das Benzoschwarz S extra, welches im Kochsalzbade Seide braun, Baumwolle schwarzgrau anfärbt. Als eine in den meisten Fällen zutreffende Abhilfe erwies sich der Zusatz von essigsaurem Ammoniak oder energischer wirkender Essigsäure. Durch entsprechende Regelung der Acidität der Färbebäder erreicht man nach einiger Uebung ein vollkommen gleichmässiges Aufgehen der Farbstoffe. Treten, wie bei Modefarben in einem Bade, mehrere Farbstoffe zusammen, so wird die Sache etwas complicirter, weil einige von den substantiven Farbstoffen von den anderen beim Aufgehen auf Baumwolle total mitgerissen werden, so dass sie die Seide überhaupt nicht anfärben; in diesem Falle muss ein Zusatz direct seidenfärbender, neutraler (basischer) oder schwachsaurer Farbstoffe erfolgen. Das Egalfärben der Seide und Baumwolle ist besonders bei ripsartigen Bändern von grosser Wichtigkeit, da die seidene Kette gewöhnlich ziemlich lose gewebt wird und der Baumwollschuss zum Durchschein kommt. — Viele Modefarben lassen sich mit einheitlichen, substantiven Farbstoffen und durch Nuanciren mit sauren und basischen Farben, welches im Avivirbade erfolgen kann, erzielen; die meisten werden jedoch als Mischfarben her-

gestellt. Die dazu verwendbaren Farbstoffe sind zahlreich; davon können folgende empfohlen werden: Benzoschwarzblau, Sulfonazurin, Diaminschwarz, Benzoorange, Congocorinth, Chrysamin, Benzopurpurin, Erika, Toluylenorange, Diaminreinblau und Thiazolgelb, wovon die letzteren vier nur für klarere Farben Verwendung finden. Da die Baumwolle für alle diese Farbstoffe stärkere Affinität besitzt als Seide, so thut man gut, dem Färbebade ausser dem üblichen Zusatz von Glaubersalz, phosphorsaurem Natron u. s. w. und einer geringen Menge Essigsäure eine entsprechende Menge der direct nur die Seide färbenden schwachsauren Farbstoffe zuzusetzen und dasselbe nöthigenfalls im Avivirbade zu thun. So erhält man ein gleichförmiges Blaugrau (Dunkelperl) in einem Bade mit Benzoazurin 3G, Diaminschwarz BB, Erika, Alkaliblau 5B und Safranin; dieselbe Nuance lässt sich mit Chicagoblau und etwas Brillantgrün erzielen. Ein Pfaublau erhält man in einem Bade mit Diaminreinblau, Benzoschwarzblau, Congocorinth, Alkaliblau und Nigrosin; Beige — mit Toluylenorange G, Diaminschwarz BB, Erika, Citronin, Safranin; Paille (Strohgelb) — mit Diaminschwarz, Toluylenorange, Safranin, Citronin, Alkaliblau; Rehfarbe — mit Toluylenorange, Benzoorange, Diaminschwarz und Uebersetzen in frischem Bade mit Citronin, Echtgrün und Azocarmin oder in einem Bade mit Diaminschwarz, Toluylenorange, Erika, Alkaliblau, Safranin und Citronin; Fraise mit Toluylenorange, Diaminschwarz, Benzopurpurin, Safranin, Citronin und Alkaliblau u. s. w. — Für Schwarz wird es vorgezogen, mit künstlichen Farbstoffen in einem Bade zu färben und zwar nach mehreren Methoden. Als solche gilt das Grundiren mit Diaminschwarz und Copuliren des auf der Faser diazotirten Farbstoffs mit den üblichen Entwicklern; dieses Verfahren soll gute Resultate liefern. Nach einem zweiten Verfahren wird ein concentrirtes Bad im Verhältniss von 100 Th. Naphtylaminschwarz, 10 Th. Diaminschwarz und 1,5 bis 2 Th. Thioflavin S, unter Zusatz von Kochsalz und Essigsäure angesetzt und bis zur Nuance kochend gefärbt; das Bad wird unter Verstärkung ununterbrochen verwendet. — Man setzt ein concentrirtes Bad an aus Oxydiaminschwarz, Diamintiefschwarz, Chrysamin und Metanilgelb im Verhältniss von 100 : 200 : 10 : 3 und färbt kochend aus. In Folge der Hitze fällt die Nuance gewöhnlich zu roth aus, man schafft Abhilfe, indem man etwas Methylenblau zusetzt, jedoch nicht im Uebermaass, da das letztere die Eigenschaft besitzt, das Schwarz von der Faser herunterzuziehen und es ins Olivgrüne zu verwandeln. Falls es sich um Blauschwarz handelt, so unterlässt man den Chrysaminzusatz gänzlich, dunkelt dagegen im zweiten Bade mit etwas Gelb nach. Nachdem die Waare genügende Tiefe der Farbe aufweist, wird, ohne weiter zu erhitzen, eine Viertelstunde umgezogen und gewaschen. Nachgefärbt wird in einem schwach mit Essigsäure versetzten Wasserbade mit einem Gemisch von Methylenblau mit Brillantgrün (für Tiefschwarz) oder Methylviolett (für Blauschwarz). Nach dem Färben und Aviviren werden die Bänder geschleudert, wobei bei grösseren Breiten natürlich Vorsichtsmaassregeln zur Vermeidung von „Brüchen“

nöthig werden, und behufs Trocknens in den Trockenstuben lose aufgehängt.

Theerfarbstoffe für Militärtuche. Nach einer vom preuss. Kriegsministerium herausgegebenen Verordnung vom 14. Nov. 1894 sind zum Färben von Militärtuchen zulässig:

Blau:

a) Alizarinblau (B. E. H. — siehe Anmerkung S. 1011),
b) Alizarincyanin und Brillant-Alizarincyanin (E.),
c) Säurealizarinblau (H.),
d) Anthracenblau, Alizarinindigoblau (B.),
e) Brillant-Alizarinblau (E.).

Schwarz.

a) Alizarinschwarz (B.),
b) Alizarincyaninschwarz (E.),
c) Alizarinschwarz (H.),
d) Diamantschwarz (E.).

Gelb.

a) Alizaringelb und Beizengelb (H.),
b) Diamantgelb und Chromgelb (E.),
c) Carbazolgelb, Galloflavin, Beizengelb (B.).

Orange.

a) Alizarinorange (B. E. H.).

Roth.

a) Alizarinroth in Teig und Pulver (B. E. H.),
b) Anthracenroth (E.).

Braun.

a) Anthracenbraun (B. E.),
b) Alizarinbraun (H.).

(Siehe Tabelle Seite 1010 und 1011.)

Echte Theerfarbstoffe zum Färben der Uniformtuche. M. Kitschelt (Färbz. 6, 277) bespricht die Entwickelung dieser Angelegenheit, besonders auch die früheren Vorschriften zur Prüfung der Färbungen. Zur Zeit ist bereits ein grösserer Theil der Militärtuchfabriken ganz oder theilweise zu den echten Theerfarbstoffen übergegangen, so dass also damit reiche Erfahrungen werden gesammelt werden können. Die Hauptnachtheile des Indigo beruhen auf der rein mechanischen Art seiner Fixirung; Stücke, die mit Indigo gefärbt sind, zeigen auf der Schnittfläche, wie der Farbstoff nur obenauf sitzt; die Schnittfläche zeigt einen hellen Kern und dunkle Ränder. Wird durch den Gebrauch eines solchen Stückes als Anzug eine Stelle mehr abgerieben, als eine andere, so treten helle Flecken auf dunklem Grunde hervor. Die „Echttheerfarben“ zeigen diesen Uebelstand nicht, mit Ausnahme des Alizarinblaus, dessen Verwendung für Uniwaare schon durch den höheren Preis gegenüber den anderen Blaus unvortheilhaft erscheint. Mit den Alizarincyaninen, Anthracenblaus u. dgl. färbt sich Stückwaare gut durch und die pecuniären Vortheile des Färbens im Stück kommen dem Tuchfabrikanten, wie dem Tuchconsumenten, hier dem Staate, in gleichem Maasse zu statten. Die Ueberlegenheit des Indigos gegenüber den Alizarinfarbstoffen besteht in seiner bisher allerdings noch unerreichten Lichtechtheit. Diese

Untersuchung von echttheerfarbigen Militärtuchen.

Tuchsorten.	a) *Probe mit verdünnter kalter Salzsäure.* Es wird ein Tuchabschnitt 2 Minuten in verdünnter Salzsäure (1 Gewichtstheil reine Salzsäure, wie sie in den Apotheken Deutschlands geführt wird, zu 3 Gewichtstheilen Wasser) gehalten, bis derselbe ganz durchnässt ist und dann sogleich in kaltem Wasser gespült.	b) *Probe mit verdünnter kochender Salzsäure.* Es wird ein Tuchabschnitt 1 Minute mit verdünnter Salzsäure (wie nebenstehend) gekocht.	c) *Probe mit conc. Salzsäure.* Es wird ein Tuchabschnitt mit conc. Salzsäure betupft und nach 5 Minuten langem Liegen zwischen Filtrirpapier abgepresst.	d) *Essigsäureprobe.* Es wird ein Tuchabschnitt 2 Minuten mit 15proc. Essigsäure gekocht, die Lösung abgekühlt, mit Aether geschüttelt, mit 2 bis 3 Tropfen Zinnsalz, Salzsäure (gleiche Theile Zinnsalz, conc. Salzsäure u. Wasser) versetzt.
Dunkelblaues Rocktuch I und II. Russischblaues Tuch. Dunkelblauer Molton. Graues Manteltuch.	Die Farbe des Tuches darf nur wenig röther werden. Die Säure darf sich nicht merklich roth färben. (Blauholz färbt die Säure roth.)	Die Tuche liefern je nach den angewandten Farbstoffen eine röthliche bis blauviolette Lösung, aus welcher Natronlauge 20° Bé. nach kurzem Stehen einen rothblauen bis blaugrünen Niederschlag ausfällt. Die Nuance des mit Salzsäure abgekochten Tuches ist unwesentlich.	—	—
Schwarzes Tuch.	Die Farbe des Tuches darf sich nicht merklich verändern. Die Säure darf sich nicht merklich färben. (Blauholz färbt die Säure roth.)	Man erhält eine nur schwach röthliche Lösung, die nach Zusatz von Natronlauge 20 Proc. eine grünlichblaue Farbe annimmt oder fast farblos wird. Das abgekochte und gut ausgewaschene Tuchmuster zeigt beim Erwärmen mit Natronlauge gleichfalls eine blaue bis grünlichblaue Lösung.	Der Ton des Schwarz darf sich verändern, aber nicht in Roth; das Filtrirpapier darf nicht roth werden. (Rothe Färbung zeigt Blauholz an.)	—

Dunkelblaumelirtes Tuch.	Die Farbe des Tuches darf sich nicht merklich verändern. Die Säure darf sich nicht merklich färben. (Blauholz färbt die Säure roth.)	Die Lösung färbt sich roth bis violett. Beim Uebersättigen der Lösung mit Natronlauge von 20° Bé. entsteht eine blaue bis grünlichblaue Färbung und nach einiger Zeit ein rothblauer bis blaugrüner Niederschlag. Die beim Abkochen mit verdünnter Salzsäure erhaltenen ausgewaschenen Tuchmuster liefern beim Erwärmen mit Natronlauge eine blaue bezw. grünlichblaue Lösung.	Der Ton des Schwarz darf sich verändern, aber nicht in Roth. (Rothe Färbung zeigt Blauholz an.)	—
Grünes Tuch.	Die Farbe des Tuches darf sich nicht merklich verändern. (Blauholz färbt die Säure roth.)	Die Lösung färbt sich braunroth bis blauroth; beim Uebersättigen mit Natronlauge 20° Bé. geht die Farbe in Grün über, während nach kurzer Zeit ein grüner bis blauer Niederschlag entsteht. (Bei Anwendung von Gelbholz mit Indigo entsteht kein grüner bis blauer Niederschlag.)	—	Die obere Aetherschicht nimmt eine gelbrothe bis blaurothe Farbe an, darf aber keine grüne Fluorescenz zeigen (Gelbholz). Die untere wässerige Schicht bleibt fast farblos.
Braunes Tuch.	Die Farbe wird hellbraun.	Man erhält eine gelbbraune Lösung, die mit Natronlauge 20° Bé. eine grünschwarze Fällung hervorbringt. Beim Ansäuern mit Essigsäure und Filtriren hinterbleibt ein brauner Rückstand, der mit Salzsäure gelbbraun und mit Natronlauge 20° Bé. dunkelviolett wird.	—	Die obere Aetherschicht ist gelb gefärbt, darf aber keine grüne Fluorescenz zeigen, die untere wässerige Schicht ist farblos.

Bemerkungen. Die Reactionen dürfen nur in Glas- oder Porzellangefässen vorgenommen werden, Metallgefässe sind zu vermeiden. — Käufliche Salzsäure zeigt 16° Bé.; die mit 3 Th. Wasser verdünnte $5^1/_2$° Bé. — Natronlauge 20° Bé. erhält man durch Auflösen von 150 g Aetznatron in 1 *l* Wasser. — Essigsäure 15proc. 3° Bé.

Eigenschaft lässt es zur Zeit noch fraglich erscheinen, ob für Hellblau und Kornblumenblau sich der Indigo wird ersetzen lassen. Für Dunkelblau aber scheint die Antwort gegeben.

Melirblau für Manteltuch. Nach E. Hoffmann (Färbzg. 7, 1) besteht Melange aus etwa $^2/_3$ Weiss und $^1/_3$ Dunkelblau. Bis jetzt die besten Resultate erhielt er mit Alizarinblau WX der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Gefärbt wurde nach folgender Vorschrift:

Sud: 4 Proc. Chromkali,
2 „ Oxalsäure.

Ausgefärbt mit:
20 Proc. Alizarinblau WX,
4 „ Coeruleïn SW,
1,2 „ Alizarinroth S (Pulver).

Dieses Blau, im Verhältniss 31 : 69 melirt, gibt mustergetreue Melangen. Die Waare lässt sich in Wäsche und Walke besser reinigen als die mit Indigoblau melirte und zeigt nicht jenen, bei hellen Melangen nicht seltenen schmutzig-gelblichen Schein. Das Melirweiss nimmt in Folge des allerdings kaum nennenswerthen Nachlassens der Farbstoffe und insbesondere des Alizarinroths einen schwach blauröthlichen Schein an, der alle natürliche Gilbe der weissen Wolle aufhebt und der Melange ein frisches und lebhaftes Ansehen gibt.

Die neuen Principien der Türkischrothfärberei bespricht H. Schmid (Chemzg. 1895, 776). Die meisten Türkischrothverfahren der Neuzeit bringen zuerst die Fettsäure auf die mit Soda ausgekochte und getrocknete Waare und dann erst die Mineralbeize. Die letztere besteht aus basischem Aluminiumsulfat. Nach dem Präpariren mit Türkischrothöl muss getrocknet werden, was in der Hot-flue oder auf der verzinnten Trommel geschieht. Nach dem Beizen mit Thonerde ist das Trocknen facultativ; unterbleibt es, so muss man dafür die Oelpräparation gedämpft werden. Endlich kann aber auch den Oelmordant dämpfen und den Mineralmordant trocknen (Hot-flue). Hierauf wird gründlich gewaschen und in Alizarin ausgefärbt unter Zusatz von Türkischrothöl, essigsaurem Kalk und Zinnhydroxydteig. Ein Dämpfen, ohne vorher zu waschen und zu trocknen, beschliesst die Operationen. Nach diesen Principien wird u. A. auch in Russland, wo das Adrianopelroth eine hervorragende Rolle spielt, am meisten gearbeitet. Natürlich gibt es auch hierbei wieder, je nach der Liebhaberei des Färbers, kleinere Abweichungen. So trocknen Einige nach dem Färben und vor dem letzten Dämpfen, Andere präpariren nochmals in Oel, trotz des Zusatzes von Rothöl zum Färbebad, trocknen und dämpfen; noch Andere verwenden mit diesem letzten Oelen das Zinn, als Zinnsalz zugesetzt und als fettsaures Salz im Bad emulsionirt, anstatt es dem Alizarinbad zuzusetzen. In manchen Fällen wird zum Schlusse noch mit Seife in geschlossenem Kessel geschönt, in anderen Fällen wird im Gegentheil sogar das letzte Dämpfen aus Sparsamkeitsrücksichten unterdrückt und dafür die Temperatur beim Färben möglichst hochgehalten, um eine ähnliche Zersetzung

des Türkischrothöls hervorzurufen, wie durch den Dampf, freilich nicht mit einem ebenso vollkommenen Erfolg. Dass mancher Färber noch an seinem Abzugsbad mit Kreide, nach dem Beizen, festhält, ist ebenfalls zu bemerken, obgleich dasselbe bei richtig constituirtem Mordant durchaus keinen Zweck mehr hat. Dass ein zum Schluss geschöntes Roth immerhin in Bezug auf Solidität grössere Garantien bietet, z. B. weniger abschmiert, wie ein nicht geschöntes, darf nicht unerwähnt bleiben.

Türkischroth auf Garne. Nach W. J. (Oesterr. Woll. 1895, 451) wird das zu Türkischroth bestimmte Garn nie gebleicht, da nach Lukianoff's Untersuchungen, durch Bleichen mit Chlorkalk der Baumwolle die Fähigkeit genommen wird das satte, volle Türkischroth zu liefern. In der That wird in der Praxis nur für lebhafte helle Rosanuancen gebleicht, wo es eben unerlässlich ist, während für die satten Türkischrothnuancen nur gekocht wird, und zwar für eine Partie Türkischrothgarn von 300 k: 5,5 k calcinirte Soda und 4,5 k Wasserglas. Es wird 4 Stunden bei $1^1/_2$ Atm. Druck gekocht, dann wird gewaschen und sehr scharf geschleudert oder gepresst. Das gut geschleuderte nasse Garn wird mit 30 k Türkischrothöl von 80 Proc. Gehalt bei 30° auf der Passirmaschine geölt und bei 40 bis 45° getrocknet. Das Türkischrothöl wird stets sorgfältig mit Ammoniak neutralisirt, man wendet deswegen Ammoniak hierzu an, da selbst ein Zusatz im Ueberschuss wegen dessen Flüchtigkeit wenig oder keinen nachtheiligen Einfluss hat, ferner zersetzt sich die Ammoniakverbindung des Türkischrothöles beim Dämpfen leichter als die Natriumverbindung und es findet daher eine vollständige Fixirung des Oeles statt. Es ist sehr wichtig, den genauen Procentgehalt des Türkischrothöles zu kennen, denn davon hängt die Menge des Oeles und der Thonerde ab, die schliesslich auf der Baumwolle fixirt werden, und folglich auch die Schönheit, Lebhaftigkeit und Echtheit der Farbe. Das Beizen geschieht durch Einlegen über Nacht in eine 6° B. starke essigschwefelsaure Thonerde. Nach dem Beizen wird geschleudert und bei 45° getrocknet. Darauf folgt Fixiren oder Befestigen der Beize, auch Kreideln genannt. Das Garn bekommt ein Kreidebad, welches 40° warm ist und 4 k reine Schlemmkreide auf 100 k Garn enthält. In diesem Bade wird das Garn 15 Minuten umgezogen, dann sehr gut gewaschen. Dieses hat doppelten Zweck, erstens wird die Thonerde auf der Faser fixirt; zweitens bleibt trotz des Waschens ein kleiner Theil des Kalkes auf der Faser haften, welcher beim nachherigen Färben mit Alizarin nothwendig ist, wenn die Farbe gut und haltbar sein soll. Der Alizarinrothlack, wie derselbe auf der Faser fixirt wird, ist nicht nur eine Thonerdeverbindung des Alizarins, sondern er enthält auch noch Calcium als wesentlicher Bestandtheil. Hierauf folgt Ausfärben. Man färbt mit 8 k Alizarin von 20 Proc. Gehalt auf 100 k mit Zugabe von 0,5 k Türkischrothöl. Man wendet diesen Zusatz von Türkischrothöl zum Färbebade an, um das zweite Oelen zu ersparen und trotzdem ein feuriges Roth zu erzielen. Wird dieser Zusatz bei gekreideltem Garne weggelassen, so nimmt die Färbung ein bräunliches Aussehen an. Das Färben geschieht

$^1/_2$ Stunde kalt, 1 Stunde bis 60° und 1 Stunde zwischen 60 bis 65°, also Gesammt-Färbezeit $2^1/_2$ Stunden, dann wird gewaschen, getrocknet und 2 Stunden bei $1^1/_2$ Atm. Druck gedämpft. — Das Dämpfen nach dem Färben ertheilt der Farbe Feuer und Echtheit, besonders wenn das Färben bei niedriger Temperatur ausgeführt wurde. Das Dämpfen begünstigt das Eindringen des Farbstoffes in die Faser, was durch mikroskopische Prüfungen erwiesen worden ist, und verschönert die Farbe in Folge der Einwirkung der Fettsubstanz auf den Alizarin-Kalk-Thonerdelack. Zum Schluss folgt das Schönen unter Anwendung von:

4 k Marseiller Seife,
1 „ Krystallsoda,
250 g Zinnsalz.

Man schönt $3^1/_2$ Stunden bei 1 Atm. Druck, dann trocknen.

Analysen alizaringefärbter Baumwollstoffe von C. Liebermann und P. Michaelis (Ber. deutsch. 1895, 2264). Bei Herstellung der Proben war Bedacht genommen worden, die auf dem Stoff befindlichen Beizen möglichst weit auszufärben und das Seifen soweit einzuschränken, als es mit der Erzielung brauchbarer Farbentöne noch vereinbar war. Die Complication des Türkischroths wurde vermieden, indem einfach Krapproth ohne Oelzusatz gefärbt und hier auch das Schönen mit Zinnsalz unterlassen wurde; allerdings hat, wie die Analyse zeigt, beim Seifen des Roths ein geringer Zinnsalzzusatz stattgefunden. Ueberall zeigt sich jetzt die relative Menge des Farbstoffs zur Beize gegen früher (J. 1894, 1025) bedeutend gewachsen. Fette, gebunden und ungebunden, befinden sich noch immer, beim Roth natürlich diesmal in weit geringerer Menge als früher beim Türkischroth, auf der Faser und rühren vom Seifen her. Der Kalkgehalt tritt ganz ähnlich wie früher auf.

2000 qc Stoff.

Tiefes Krapproth		Tiefes Violett		Tiefes Bordeaux	
Alizarin (f. Roth)	0,2794 g	Alizarin (f. Viol.)	1,0718 g	Alizarin	0,6210 g
Al_2O_3	0,0557	Fe_2O_3	0,2377	Cr_2O_3	0,3449
SnO_2	0,0108			$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,0638
CaO	0,0626	CaO	0,1298	CaO	0,0939
Fettsäure gebunden	0,0795	Fettsäure gebunden	0,0574	Fettsäure gebunden	0,0614
Fettsäure ungebunden	0,0819	Fettsäure ungebunden	0,0514	Fettsäure ungebunden	0,1156

Fuchsinbildung beim Entwickeln von Anilinschwarz auf Baumwolle. Flinthoff (J. Chemical 1895, 8 und 434) hat die beim Dämpfen von Stoff, der mit einer Mischung von salzsaurem Anilin, p-Toluidin, Blutlaugensalz, chlorsaurem Kali und Stärke bedruckt war, bisweilen entstehenden rothen Flecke untersucht. Er führt dies auf ein mögliches Verdampfen eines der färbenden Bestandtheile zurück,

veranlasst durch ein verschiedenes Verhalten der Faser. Rosenstiehl hat schon 1871 (Bull. Mulh. 41, 217) gezeigt, dass diese Erscheinung eine Folge mangelhaften Auswaschens nach dem Bleichprocess wäre. Später fand Flinthoff, dass dieselbe eine Folge von zu reichlich angewandtem salzsauren Anilin ist in der Druckfarbe und dass freie Säure, die vom Bleichprocess im Stoff sein könnte, die Farbe nur etwas deutlicher hervortreten lässt, dieselbe aber nicht verursacht.

Diamantschwarz auf einem Bad für lose Wolle. Nach F. P. (Oesterr. Woll. 1895, 692) werden dem Färbebad auf 100 k Wolle 5 k Diamantschwarz F, 10 k Glaubersalz und 2 k Schwefelsäure zugesetzt. Statt der Schwefelsäure kann auch Essigsäure im Verhältniss genommen werden. Das Bad wird auf 40° erwärmt, die Wolle eingebracht und die Temperatur dann langsam bis zur Siedehitze gesteigert; bei Eintritt derselben wird noch $^3/_4$ bis 1 k Schwefelsäure (oder Essigsäure) zugesetzt und darauf 1 Stunde gekocht. In der Regel genügt diese Zeit, um den Farbstoff vollständig zum Aufziehen zu bringen. Manche Färber haben die Gewohnheit, bei Einbadfärbungen, so auch bei Alizarinschwarz, die ganze Säure erst nach Eintritt des Kochens zuzusetzen. Dies ist jedoch beim Diamantschwarz nicht zu empfehlen; die Flotte muss vielmehr von Anfang an sauer reagiren, um etwaige mit der Wolle hinzutretende Alkalitheile aus der Wäsche unschädlich zu machen, da diese andernfalls das Angehen des Farbstoffs erschweren würden. Ist der Farbstoff aufgezogen, so werden 1,5 k Chromkali, vorher in kochendem Wasser gelöst, langsam und in kleinen Posten zugegeben, wobei die Wolle beständig umzuziehen ist. Mehr Chromkali zu geben ist nicht rathsam, da die Farbe das Ueberchromiren nicht verträgt und in Folge eines solchen Fehlers in der Walke ausläuft. Es mag dieser Umstand mit ein Grund dafür sein, weshalb man nicht schon früher mit dem Chromkali-Einbadverfahren bessere Resultate erzielt hat. Man hat bei früheren Versuchen meist die gleiche Menge Chromkali wie beim Ansieden (3 bis $3^1/_2$ Proc.) in Anwendung gebracht, daher der Misserfolg. Nach dem Chromzusatz muss zur Befestigung der Farbe mindestens noch $^1/_2$ Stunde gekocht werden. — Das erhaltene Schwarz hat nicht den bläulichen angenehmen Schein, welcher dem Blauholzschwarz eigen ist, auch lässt sich mit Diamantschwarz allein tiefes Kohlschwarz nicht herstellen; man ist deshalb meist genöthigt, mit anderen Farben, wie Roth, Gelb oder Blau zu tönen. Durch Zusatz von Roth wird ein sehr angenehmes, dem Blauholzschwarz ähnliches Schwarz, durch Zusatz von Gelb Tiefschwarz erhalten u. s. w. Selbstredend sind zum Tönen solche Farbstoffe zu wählen, welche sich gleichfalls zum Nachchromiren eignen; dahin gehören z. B. Alizarinroth, Alizaringelb, Anthracengelb und andere. F. P. nuancirt meist mit Alizarinroth S (Pulver) und setzt zur Erzielung eines schönen Schwarz dem Färbebad mit dem Diamantschwarz zugleich 150 g dieses Farbstoffes zu. Für Kohlschwarz genügen neben 50 g Alizarinroth S 80 g Anthracengelb C (Casella). Will man nach blau nuanciren, so setzt man die erforderliche Menge Alizarinblau, Anthracenblau oder

Alizarin-Cyanin am geeignetsten erst nach dem Chromiren zu, weil sich diese Farbstoffe für die Einbadmethode, bez. zum Nachchromiren nicht eignen. Die zum Fixiren derselben erforderliche Beize ist in dem Chrom und der Schwefelsäure ja vorhanden, nur ist etwas längeres Kochen, vielleicht das Doppelte der zum Fixiren des einfachen Schwarz nöthigen Zeit erforderlich.

Bereitung der Diazolösung zur Herstellung des Paranitranilinroths beschreibt V. Werner (Färbzg. 6, 294); er empfiehlt folgende Vorschrift:

In einem Gefässe von etwa 80 *l* Inhalt
1 k 380 g Paranitranilin mit
4 *l* kochend heissem Wasser anrühren und durch Zusatz von
2,8 „ reiner Säure 22° lösen.
Dann
15 *l* kaltes Wasser und
5 k Eis zugeben; nachdem die Temperatur unter + 14° gesunken
720 g Natriumnitrit, in
5 *l* kaltem Wasser gelöst auf einmal, unter lebhaftem Rühren zufügen.
Nach 15 Minuten die klare Lösung mit kaltem Wasser auf
50 *l* = Lösung I stellen.
In einem zweiten Behälter von 120 *l* Inhalt löse man
10 k calc. Soda in
100 *l* Wasser = 100 *l* Lösung II.
Ferner in einem dritten Fasse von 120 *l* Inhalt
10 k essigsaures Natron in
100 *l* Wasser = 100 *l* Lösung III.

Vor der Verwendung schöpft man in eine Kufe von etwa 200 *l* Inhalt
25 *l* Lösung I, gibt
55 „ kaltes Wasser, dann unter Rühren
2,5 „ Lösung II und zuletzt
{ 12,5 „ Lösung III mit
{ 5 k Eis gemischt hinzu.
Zus. 100 *l* Entwickelungsflüssigkeit.

Basische Theerfarben für das Prud'homme'sche Anilinschwarzverfahren. L. Caberti und C. Peco (Färbz. 6, 346) empfehlen folgende Vorschrift: Man wägt

1. 5,4 k chlorsaures Natron und löst sie in 15 *l* Wasser;
5,8 „ Antimonsalz (65 bis 66 Proc.), die man in 20 *l* warmem Wasser auflöst; man mischt die beiden Lösungen und stellt die Mischung auf 58 *l*.
2. 10,8 „ gelbes Blutlaugensalz, die im Wasser gelöst werden; die Lösung stellt man auf 58 *l*.
3. 16,8 „ sublimirtes Anilinsalz, die ebenfalls im Wasser gelöst werden; die Lösung stellt man auf 58 *l*.

Um das Klotzbad zu bereiten, mischt man gleiche Raumtheile der Lösungen 1, 2 und 3. Man kann auf diese Weise grosse Mengen im Voraus bereiten, die man in verschlossenen Fässern verwahrt, wodurch die Arbeit gleichmässiger vor sich geht und die Entwickelung des Schwarz

weniger Fehlern unterworfen ist. Man klotzt nun den Stoff in dieser Mischung, trocknet auf der Hot-flue und druckt die basischen Theerfarben in Verbindung mit Tannin und Natriumacetat in folgender Zusammensetzung auf:

Blau-Reserve:

150 g Methylenblau,
1 *l* Essigsäure von 8° B.,
4 „ Wasser,
600 g Stärke.

Man kocht und fügt nach dem Erkalten zu:

3 k 500 g essigsaures Natron,
3/4 *l* Wasser, und hierauf noch allmählich
850 cc Tannin-Glycerin.

Das Tannin-Glycerin bereitet man nach den Angaben von E. Lauber in folgender Weise:

48 k Tannin werden in
48 *l* Wasser und
16 „ Essigsäure von 8° B. gelöst und nach dem Erkalten werden
16 „ Glycerin von 28° B. zugesetzt.

Man lässt absetzen und filtrirt.

Violett-Reserve.

100 g Methylviolett R, 1 *l* Essigsäure von 8° B., 4 *l* Wasser, 600 g Stärke werden wie früher gekocht; nach dem Erkalten setzt man zu:

3 k 500 g essigsaures Natron,
3/4 *l* Wasser und hierauf allmählich und unter Umrühren
600 cc Tannin-Glycerin.

Grün-Reserve.

100 g Brillantgrün, 1 *l* Essigsäure von 8° B., 4 *l* Wasser und 600 g Stärke werden gekocht; nach dem Erkalten setzt man 3 k 500 g essigsaures Natron, 3/4 *l* Wasser und dann noch allmählich 650 cc Tannin-Glycerin zu.

Rosa-Reserve.

100 g Rubin NV (Berl. Act.-Ges.), 1 *l* Essigsäure von 8° B., 4 *l* Wasser und 600 g Stärke werden gekocht; nach dem Erkalten setzt man 3 k 500 g essigsaures Natron, 3/4 *l* Wasser und dann allmählich 750 cc Tannin-Glycerin zu.

Man kann für das Rubin Safranin, Rhodamin extra u. s. w. gebrauchen. Für Roth kann man eine Mischung von Safranin und Auramin anwenden. — Die Farben, die man auf diese Weise erhält, sind sehr gleichmässig und lassen sich ohne Benutzung von Bürsten leicht verwenden. Man muss nur darauf bedacht sein, dass die Temperatur in der Mansarde der Druckmaschine immer genügend hoch ist, weil die Druckfarben bei den grossen Mengen von essigsaurem Natron ein gewisses Bestreben haben, über die Ränder zu fliessen. Es wurde versucht, einen Theil des essigsauren Natrons durch andere gebräuchliche reducirende Stoffe, wie z. B. die Rhodanüre, zu ersetzen; aber das Bestreben der Farben, zu fliessen, vermehrte sich dadurch, und die Lebhaftigkeit der Nuancen litt stark. Andererseits ist aber der Fehler so leicht zu vermeiden, dass er wohl nicht in Betracht kommt. Nach dem Druck gibt man eine Mather-Platt-Passage und macht das Schwarz in einem Kreidebad von 15 bis 20 g auf 1 *l* und 60° fertig; man könnte auch chromiren. aber das Methylenblau und Thioflavin würden darunter etwas leiden.

Man wäscht und seift einige Minuten bei 45 bis 50°, wäscht nochmals, trocknet und appretirt.

Nitrosaminroth für Färberei und Zeugdruck empfehlen L. Caberti und C. Peco (Färbz. 6, 99). Man mischt 4467 g Nitrosamin in Teig mit 14,7 *l* Wasser, lässt dann unter fortwährendem Umrühren 1386 g Salzsäure von 21° B. einlaufen und mischt, nachdem man die Flüssigkeit 10 Minuten hat absetzen lassen, noch 21,4 *l* Traganthlösung von 100 g für 1 *l* und 1680 g Natriumacetat hinzu. — Wenn die Farbe zum Färben verwendet werden soll, so genügt ein Zusatz von 21,4 *l* Traganthlösung von 15 g für 1 *l* und 1680 g Natriumacetat. — Die Concentration der Verdickung richtet sich nach der Beschaffenheit des Stoffes und nach der Art des Musters. Beim Druck muss man es vermeiden, dass die Temperatur der Trockenmaschine über 45 bis 50° steigt. Es ist besser, die Waare etwas feucht austreten zu lassen, als zu stark zu trocknen, weil das Roth sonst sehr an Glanz verliert. Wenn man das Roth reserviren will, druckt man eine Reserve auf, die wie gewöhnlich aus Weinsäure und Zinnsalz besteht, indem man dabei vermeidet, die Waare auf den Trockencylindern verweilen zu lassen, und entwickelt die Farbe so bald als möglich. Eine gute Weiss-Reserve wird nach folgender Vorschrift erhalten: 10 *l* Natriumbisulfit von 39° B. und 9 k Dextrin werden in der Kälte gemischt. Diese Reserve bietet den Vortheil, dass sie den Stoff nicht anzugreifen vermag. — Zum Färbeverfahren gebraucht man mit Vortheil eine hohe und geräumige Rollenkufe, in die man die Diazolösung einfliessen lässt. Die Waare darf in der Flotte nicht länger als ungefähr 10 Secunden verweilen. Nach dem Verlassen der Rollenkufe wird sie in die Höhe geführt, um der Färbung Zeit zum Entwickeln zu geben, wozu etwa 20 Secunden genügen. Der Stoff passirt dann zwei Cylinder zum Auswinden und tritt in zwei andere grosse Rollenkufen ein, wo er mit viel Wasser gewaschen wird. Eine gründliche und sofortige Wäsche ist die Bedingung zur Erzielung eines reinen Weiss. Nach dem Waschen seift man 5 oder 10 Minuten je nach den besonderen Verhältnissen und zwar bei 55 bis 60°. Wenn man ein schwarzes Muster auf rothem Grund erzielen will, so druckt man auf den gebleichten Stoff irgend ein Anilinschwarz (Ferrocyan-Dampfanilinschwarz), gibt eine Mather-Platt- und schliesslich die übliche Bichromat- und Kreidepassage, wäscht, trocknet und präparirt mit der folgenden Lösung: 440 g β-Naphtol, 1125 cc Natronlauge von 22° B., 12 *l* Wasser und 3 *l* sulforicinusölsaures Natron 50 Proc. Man trocknet auf der Hot-flue und entwickelt das Roth.

Blau-Roth-Druckverfahren werden besprochen (Oesterr. Woll. 1895, 171), desgl. Herstellung der gerauhten Druckartikel (das. S. 1228).

Weiss auf Küpenblau erhält man nach P. Jeanmaire (Bull. Mulh. 1895, 134) durch Einwirkung von Chloraten auf rothes Blutlaugensalz bei 80 bis 100°. Für Weissenlevagen nimmt man chlorsaures Natrium, chlorsaures Baryum in geeignetem Verhältniss und 4 bis 20 g

Ferricyankalium auf 1 *l* Druckfarbe. Rothenlevagen erhält man mit chlorsaurer Thonerde, unter Zusatz anderer Chlorate und 4 bis 20 g Ferricyankalium auf 1 *l*. Nach dem Druck dämpft man während 3 Minuten, wäscht und färbt.

Küpenreserven beschreibt C. Bötsch (M. Textil. 1895, 10). Als Beispiel diene folgender Grünpapp für Druckarbeiten:

10 *l* Wasser,
0,3 k Unschlitt,
5,5 „ salpetersaures Blei,
2,5 „ schwefelsaures Kupfer
kochend lösen, wenn gelöst, zugeben
5 k Gummi,
weiter kochen bis zur Lösung, lauwarm
3 k salpetersaures Kupfer in Krystallen
kalt rühren, passiren, druckfertig.

Der Grünpapp wird auf hellblau gefärbtes Zeug gedruckt.

Aetzgelbpapp mit Ferricyannatrium.

1 *l* Wasser } ansteigen,
0,2 k Weizenstärke }
0,05 „ Unschlitt,
1,25 „ salpetersaures Blei
kochen, lauwarm
0,5 k salpetersaures Kupfer
kalt unter Rühren langsam zugeben
0,25 k Ferricyannatrium } lösen.
0,2 *l* Wasser }

Das Ferricyannatrium ist seiner grösseren Löslichkeit wegen dem Ferricyankalium vorzuziehen. Der Aetzpapp wird auf hellblaues Zeug gedruckt und die Waare nach dem Druck durch den Dämpfer genommen, wobei sich das gebildete Ferricyanmetall zersetzt und ätzend wirkt. Nach dem Dämpfen wird die Waare fertig gemacht wie andere Pappwaare. Die Druckwaare ist haltbar und greift Metalle nicht an. Die Resultate sind zufriedenstellend, doch kann nur hellblau, wie es für grün vorgefärbt wird, geätzt werden, bei dunklerer Färbung ist eine Aetzung nicht zu erreichen. — Gibt man zu einem gewöhnlichen Farbpapp ein unlösliches Salz der Chromsäure, druckt diesen Papp auf hellblaues Zeug, färbt dann in der Küpe dunkelblau und nimmt hierauf durch warme Schwefelsäure, so wird die Chromsäureverbindung zersetzt, die freie Chromsäure oxydirt das Indigblau und wirkt so ätzend. Dies ist eine Veränderung des einst überall angewandten Thompson-Köchlin'schen Chromsäure-Schwefelsäureätzverfahrens, welche in der Abänderung gute Resultate zeigt, aber auch nur hellblau ätzt. Die hierzu geeigneten unlöslichen Chromsalze sind: Chromsaurer Baryt, chromsaures Blei und chromsaures Kupfer. Letzteres ist wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht von Vortheil. Chromsaurer Baryt ätzt in frischen Farben sehr gut, in älteren Farben setzt sich der chromsaure Baryt mit den in dem Papp befindlichen Bleisalzen um, es bildet sich chromsaures Blei und salpeter- oder essigsaurer Baryt und wirken dann diese Pappe so, als wenn sie mit chromsaurem Blei gemacht wären.

Alkalische Aetzfarben auf Türkischroth sind nach B. Maslowski (Färbz. 7, 33) besonders in Russland beliebt. Die türkischrothe Waare wird in zwei Nuancen gefärbt, gelblichroth für Glatt oder zum Ueberdruck mit Schwarz und Blauroth, welches ausschliesslich für Aetzfarben benutzt wird. Je mehr Alizarin zum Färben genommen wird, d. h. je blauer und satter das Roth ist, desto schwerer lässt es sich ätzen. Die besten Resultate beim Aetzen wird man mit rother Waare erzielen, welche mit einem ungefähr in folgenden Verhältnissen gemischten „Alizarin" gefärbt ist: 70 bis 73 Proc. Flavopurpurin, 20 bis 22 Proc. Alizarin, 7 bis 8 Proc. Anthrapurpurin. — Für Roth mit Schwarzüberdruck wird meistens ein starkes Vanadiumschwarz benutzt; nach dem Druck gehen die Stücke durch den Oxydirkessel und werden in der Rollenkufe breit bei 75° durch ein sehr schwaches Soda-Kreidebad gezogen, gewaschen und an der Luft getrocknet. Manche Fabriken setzen, um das Schwarz unvergrünlich zu machen, dem Sodabad etwas doppeltchromsaures Natron zu ($^1/_2$ bis 1 *g* auf 1 *l*); nach Durchzug von 30 bis 40 Stücken müssen die Waschkasten frisch beschickt werden.

Anilinschwarz auf Türkischroth für feine Muster.

40,0 Verdickung A,
3,6 Anilinsalz, in
1,6 Wasser auflösen,
0,8 vanadinsaure Ammoniaklösung zusetzen, gut zusammenmischen und zweimal durch einen Sack passiren.

Für grosse Muster und Decker muss das Schwarz mit Leiogommewasser coupirt werden.

Verdickung A.

22,0 Weizenstärke, mit
150,0 Wasser angerührt, werden nach Zusatz von
8,8 chlorsaurem Kali verkocht, worauf in der noch warmen Verdickung
7,3 Salmiak (Chlorammonium), gelöst, kalt gerührt wird.

Vanadinsaure Ammoniaklösung.

0,1 vanadinsaures Ammoniak werden in
58,0 warmem Wasser aufgelöst.

Weisssätze auf Türkischroth.

Verdickung G.

22,0 Natronlauge von 50° B. werden kalt in
8,0 Senegalgummi 1:1

langsam eingerührt und bis zur vollständigen Abkühlung mindestens 24 Stunden stehen gelassen. Die Lauge muss völlig klar und abgesetzt sein, sie darf nicht trübe sein.

Aetzen substantiver Farbstoffe. E. Lauber und L. Caberti (Färbz. 6, 181 u. 249) empfehlen besonders das von Kertész angegebene, in folgender Weise abgeänderte Aetzweiss Kz.:

30 *l* essigsaures Zinnoxydul 18° B. werden langsam in der Kälte mit
40 k weissem Dextrin angerührt und nachdem das Ganze gleichmässig geworden ist, eine Mischung von
2800 cc Essigsäure 8° B.,
18800 g Zinnsalz und
7000 „ essigsaurem Natron zugegeben.

Diese Farbe kann für helle Töne und leicht ätzbare substantive Farbstoffe noch coupirt werden; will man jedoch dunkle Nuancen und schwerer zerstörbare Farben ätzen, so verstärkt man sie, indem man auf

10 *l*	Aetzweiss Kz,
1 k	Zinnsalz und
0,5 „	essigsaures Natron

zugibt.

Das Kochen mit Stärke hat den Nachtheil unegaler Resultate; bei Bereitung kleiner Mengen der zu kochenden Druckfarbe schieden sich stets nicht unbedeutende Mengen weissen Zinnhydroxyduls ab, bei grösseren Mengen wieder erhielt man bei nicht ganz genauer Einhaltung der Kochzeit ungleichmässig verdickte Druckfarben. Beim Druck ist jedes Stehenlassen der bedruckten Stücke auf den Heizplatten zu vermeiden, da dadurch morsche Stellen entstehen. Nach dem Druck gehen die Stücke 1- bis 2mal durch den Mather-Platt und werden je nach der Tiefe der zu ätzenden Nuance $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde ohne Druck gedämpft. — In letzter Zeit geht besonders ein Artikel stark, bei welchem das Weiss nicht nur den vorgefärbten Fond ätzen, sondern auch ein darüber gedrucktes Soubassement abwerfen muss; für diesen Artikel ist das Weiss Kz nicht anwendbar: Anilinschwarz wird z. B. nur unvollkommen reservirt und das Noir réduit in seine violette Zinnlackverbindung übergeführt. Hierfür hat sich bewährt:

Aetzweiss Z.

4,8 k	Zinkpulver werden mit
6 *l*	Gummiwasser auf 1 k und
800 cc	Glycerin mehrere Stunden gemahlen, auf den Kupferkessel gebracht und unter beständigem Rühren auf 75° gehalten; hierauf wird der Dampf abgesperrt, in der Wärme
530 g	Solvaysoda eingerührt, bis zur vollständigen Lösung derselben unter fortgesetztem Erwärmen gemischt und schliesslich in der Kälte
1800 cc	Natriumbisulfit von 40° B. zugegeben; man passirt einigemal durch ein sehr feines Seidensieb.

Das so bereitete Aetzweiss hält sich 3 bis 4 Tage und druckt sich unter Anwendung von Circularbürsten ganz gut. Nach dem Drucken dämpft man 1 Stunde bei $^1/_2$ Atm. Druck, passirt dann 2 bis 3 Minuten durch ein kaltes Schwefelsäurebad von 2 bis 3° B., wäscht gründlich aus und trocknet. Das so erhaltene Weiss ist sehr schön, auch bei dem sehr schwer zu ätzenden dunkelsten Diaminviolett und auch die nach Casella's Vorschriften diazodirten und entwickelten Farben werden vollkommen schön geätzt.

Weiss- und Buntätzungen einiger substantiver Baumwollfarbstoffe nach R. Kubli (Färbz. 7, 5). — Drucken basischer Farbstoffe besprechen A. Smirnoff und B. A. Rosenthal (Färbz. 6, 311). — Aetzen und Reservagen auf Kattun nach N. Diakonoff (das. S. 213).

Anwendung verschiedener Farbstoffe im Vigoureux-Druck beschreibt G. Stein (Färbz. 6, 245):

Roth.

30 g Anthracenroth,
300 „ British gum,
600 „ Wasser, kochen, hinzu
20 „ Oxalsäure, und nach dem Erkalten
50 „ essigsaures Chrom 20° B.

1000 g.

Man dämpft 1 Stunde ohne Druck.

30 g Tuchroth B,
300 „ British gum,
560 „ Wasser, kochen, hinein
50 „ Ammoniak, nach dem Erkalten hinzu
60 „ essigsaures Chrom 20° B.

1000 g.

Man dämpft 1 Stunde ohne Druck.

30 g Geranin G oder Brillant-Geranin B,
300 „ British gum,
70 „ Essigsäure 6° B. (30proc.),
470 „ Wasser, kochen. Nach dem Erkalten hinzu
30 „ Chromalaun in
100 „ Wasser gelöst.

1000 g.

Man dämpft 1 Stunde ohne Druck.

Rosa.

10 g Rhodamin G,
300 „ British gum,
70 „ Essigsäure 6° B. (30proc.),
620 „ Wasser, kochen.

1000 g.

Man dämpft 1 Stunde ohne Druck.

Orange.

125 g Alizarin-Orange G (20proc.),
300 „ British gum,
285 „ Wasser, kochen, hinzu
30 „ Oxalsäure in
100 „ Wasser gelöst; nach dem Erkalten
40 „ eisenfreie schwefelsaure Thonerde in
120 „ Wasser gelöst, hineingeben.

1000 g.

Man dämpft 1 Stunde mit 1/2 Atm. Druck.

30 g Chrysophenin,
300 „ British gum,
670 „ Wasser, kochen.

1000 g.

Man dämpft 1 Stunde ohne Druck.

Gelb.

30 g Chromgelb in Pulver (oder 150 g in Teig),
300 „ British gum,
460 „ Wasser, kochen, hinzu
30 „ Oxalsäure in
100 „ Wasser gelöst, nach dem Erkalten
80 „ essigsaures Chrom 20° B. hineinrühren.

1000 g.

Man dämpft 1 Stunde ohne Druck.

150 g Diamant-Flavin G in Teig,
300 „ British gum,
370 „ Wasser, kochen, hinzu
20 „ Oxalsäure in
100 „ Wasser gelöst, nach dem Erkalten
60 „ essigsaures Chrom 20° B. zufügen.
1000 g.

Man dämpft 1 Stunde ohne Druck.

300 g Anthracengelb in Teig,
300 „ British gum,
200 „ Wasser, kochen, hinzu
20 „ Oxalsäure in
100 „ Wasser gelöst, nach dem Erkalten
80 „ essigsaures Chrom 20° B. hineinrühren.
1000 g.

Man dämpft 1 Stunde ohne Druck.

Grün.

30 g Echtgrün bläulich,
300 „ British gum,
470 „ Wasser,
70 „ Essigsäure 6° B. (30proc.), kochen, nach dem Erkalten hinzu
30 „ Chromalaun in
100 „ Wasser gelöst.
1000 g.

Man dämpft 1 Stunde ohne Druck.

Blau.

100 g Brillant-Alizarinblau G,
300 „ British gum,
390 „ Wasser, kochen, hinein
30 „ Oxalsäure in
100 „ Wasser gelöst, nach dem Erkalten
80 „ essigsaures Chrom 20° B. hinzu.
1000 g.

Man dämpft 1 Stunde mit Druck.

Kalkhaltiges Wasser ist zu vermeiden. Will man sich Mischfarben mit Brillant-Alizarinblau G herstellen, so ist es besser, zuerst die einzelnen Druckfarben zu bereiten und dann die fertigen Druckfarben zu mischen. Es ist nicht zweckmässig, die verschiedenen Farbstoffe in derselben Druckfarbe zu kochen.

Schwarz.

300 g Alizarin-Cyaninschwarz G,
300 „ British gum,
240 „ Wasser, kochen, hinzu
30 „ Oxalsäure pulverisirt, nach dem Erkalten hinein
30 „ Fluorchrom in
100 „ Wasser gelöst.
1000 g.

Man dämpft 1 Stunde mit Druck.

Man erzielt so ein grünstichiges Schwarz, während man durch Anwendung von 80 g essigsaurem Chrom von 20° B. an Stelle von 30 g Fluorchrom ein intensiveres aber auch mehr rothstichigeres Schwarz erhält.

Reserven unter Azofarbstoffen, welche auf der Faser entwickelt werden, besprechen L. Caberti und C. Peco (Färbz. 6, 364).

Velvetfärberei. O. Müller (Oesterr. Woll. 1895, 964) gibt verschiedene Vorschriften, z. B.:

Dunkelblau.

Alte Methode.	Neue Methode.
Vorgebeizt mit Schmack und Eisen, ausgefärbt mit Methylenblau 2½ Proc., Violett 1 Proc., Blauholz 10 Proc., Neublau 2 Proc.	Direct gefärbt mit Diaminschwarz BH 5 Proc., übersetzt mit Methylenblau 2 Proc., Violett ½ Proc.

Grün (mittel).

Vorgebeizt mit Schmack und Eisen, ausgefärbt mit Brillantgrün 2½ Proc.	Direct gefärbt mit Diamingrün 3 Proc., Thioflavin S 1 Proc., übersetzt mit Brillantgrün 1 Proc.

Dunkelgrün.

Vorgebeizt mit Schmack und Eisen, ausgefärbt mit Malachitgrün 2½ Proc., Blauholz 12 Proc., Bismarckbraun 1 Proc.	Direct gefärbt mit Diamingrün 4 Proc., Thioflavin S 1½ Proc., Diaminschwarz BH 3 Proc., übersetzt mit Brillantgrün 2 Proc.

Mitteloliv.

Vorgebeizt mit Schmack und Eisen, ausgefärbt mit Auramin 2½ Proc., Brillantgrün ½ Proc., Bismarckbraun 1 Proc.	Direct gefärbt mit Diaminbronze 3 Proc., Thioflavin S ½ Proc., übersetzt mit Auramin 1 Proc.

Dunkeloliv.

Vorgebeizt mit Schmack und Eisen, ausgefärbt mit Auramin 2½ Proc., Methylenblau 1½ Proc., Bismarckbraun 3 Proc.	Direct gefärbt mit Diaminbronze 4 Proc., Diaminbraun V 2 Proc., Chrysophenin 2 Proc., übersetzt mit Auramin 1 Proc., Brillantgrün ½ Proc., Bismarckbraun ¾ Proc.

Mittelbraun.

Vorgebeizt mit Schmack und Eisen, ausgefärbt mit Bismarckbraun 3 Proc., Auramin 1 Proc., Neublau ½ Proc.	Direct gefärbt mit Diaminbraun B 4 Proc., übersetzt mit Bismarckbraun ½ Proc.

Dunkelbraun.

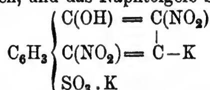
Vorgebeizt mit Schmack und Eisen, ausgefärbt mit Bismarckbraun 3 Proc., Neublau 1 Proc.	Direct gefärbt mit Diaminbraun V 3 Proc., Diaminbronze 2 Proc., Diamintiefschwarz 00 ½ Proc. übersetzt mit Bismarckbraun 2 Proc.

Trockenfärben der Seide nach H. Silbermann (Chemzg. 1895, 857). — Färberei und Appretur wollener Plüsche nach A. Lohmann (Färbz. 7, 3).

Zum Färben von Haaren und Federn lassen sich nach E. Erdmann (D. R. P. Nr. 80 814) statt des in Pat. 51 073 aufgeführten p-Amidophenols auch alkylirte p-Amidophenole, nämlich die

Mono- und Dimethyl- oder Aethyl-Derivate des p-Amidophenols und seiner Homologen benutzen, und ebenso sind seine Amidoderivate praktisch verwerthbar, besonders das Methyl-p-Amidophenol in Form seines im Handel als „Metol“ bezeichneten Sulfats und das Diamidophenol in Gestalt seines als „Amidol“ käuflichen Sulfats. Diese Stoffe färben Pelzwerk in alkalischer Lösung in der Kälte echt. Sie sind so leicht oxydirbar, dass schon der Sauerstoff der Luft genügt, die Farbe zu entwickeln. Man tränkt das Pelzwerk (z. B. Kanin, Schneehase, Bisam, Opossum, Angora) mit einer Lösung von 200 g Metol in 5 *l* Wasser und 200 cc Ammoniak von 25 Proc., setzt es 24 Stunden der Luft aus, wäscht aus und trocknet. Das Metol färbt braun, das Amidol rothbraun. (Vgl. Z. angew. 1895, 424.)

Farblacke. C. O. Weber (Färbz. 6, 113) schreibt dem Albumin, gerade wie der Wolle, die Fähigkeit zu, als Lackbildner in der Sulfogruppe, ebenso aber auch als Lackbildner in der Amidogruppe zu wirken. Zu einer Lösung von 10 g Albumin in 500 cc Wasser wurde 1 g Eosin GGF (Casella) in 100 cc Wasser gelöst hinzugefügt. Es trat keine Fällung ein und obgleich auf Zusatz von Essigsäure die Mischung sich emulsionsartig trübte, zeigte sich doch bei einem Filtrationsversuch, dass kein Niederschlag entstanden war. Die Färbung des Gemisches war jedoch viel intensiver scharlachroth geworden. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade tritt selbst bei 75° noch nicht die Spur eines Niederschlages auf, bei 85° entsteht derselbe jedoch in reichlicher Menge und nach kurzem Erhitzen auf 85 bis 90° ist alles vorhandene Eosin in der Form seines Albuminlackes niedergeschlagen. Besonders erwähnenswerth ist der Umstand, dass die Fällung des Eosins absolut vollständig ist; das Filtrat von dem Lack ist wasserklar und völlig farblos. Es ist dies um so bemerkenswerther, als das Eosin ein Farbstoff ist, der sich mit anorganischen Fällungsmitteln, die Salze der schweren Metalle ausgenommen, entweder gar nicht oder nur sehr unvollkommen ausfällen lässt. Dass die alleinstehende Hydroxylgruppe ein schlechter Lackbildner ist, wurde bereits (vgl. J. 1895, 1011) dargelegt. Eine technisch verwerthbare Lackbildungsfähigkeit kommt derselben nur in den Nitrofarbstoffen zu und selbst in diesem Falle ist es noch zweifelhaft, ob in der That die Hydroxylgruppe und nicht ein, unter dem Einfluss der im Molecül vorhandenen Nitrogruppen, gegen Metalle unter einer Art Salzbildung ersetzbar gewordenes Wasserstoffatom der Träger der lackbildenden Eigenschaften ist. Letzteres erscheint höchst wahrscheinlich in Anbetracht des Umstandes, dass selbst hochnitrirte Basen, wie Hexanitrodiphenylamin, starke Säurenatur besitzen, und das Naphtolgelb S,



$$C_6H_3\begin{cases}C(OH) = C(NO_2) \\ \qquad\qquad\quad | \\ C(NO_2) = C-K \\ SO_3 . K\end{cases}$$

obgleich dasselbe nur eine Sulfogruppe enthält, doch eine starke zweibasische Säure ist. Für die Zwecke der Lackfarbenfabrikation sind die

Nitrofarbstoffe und deren Sulfosäuren von geringer Bedeutung, da kein Mittel bekannt ist, dieselbe in befriedigender Weise in Lacke überzuführen. Um so bemerkenswerther ist es daher, dass Naphtolgelb S, welches sich in dieser Beziehung am widerspenstigsten zeigt, mit grösster Leichtigkeit sehr feurig gefärbte Lacke mit Albumin bildet. Zwar bleibt die Mischung der Lösungen dieses Farbstoffs und des Albumins völlig klar, aber schon auf Zusatz von Essigsäure beginnt die Ausscheidung des Lackes. Kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade vervollständigt dieselbe. Es ist erwähnenswerth, dass die Farbe des Albumin-Naphtolgelblackes absolut identisch ist mit der Nuance, welche die Wollfärbung des Naphtolgelbs aufweist, während die mit anorganischen Lackbildnern erzeugten Naphtolgelblacke stets einen unangenehmen bräunlichen oder orangen Ton besitzen. — Da die Anwendung der gewöhnlichen Alizarinpaste in Folge der Wasserunlöslichkeit des Alizarins leicht zu Täuschungen bezüglich der Bildung eines Albuminalizarates Veranlassung geben könnte, so handelt es sich zunächst darum, ein Mittel zu finden, um eine wässerige essigsaure Lösung des Alizarins zu erhalten. In dieser würde natürlich die Essigsäure lediglich dem Zwecke dienen, die Coagulirung der Albuminlösung bei Siedehitze zu verhindern. Derartige, aber nur sehr verdünnte Lösungen, lassen sich durch Ansäuern alkalischer, am besten ammoniakalischer Alizarinlösungen mit Essigsäure erhalten. Dagegen gelingt es leicht, stark essigsaure Alizarinlösungen von fast beliebiger Concentration zu erzeugen durch Lösen des Alizarins in Boraxlösung. Beim darauf folgenden Zusatz selbst eines sehr bedeutenden Ueberschusses von Essigsäure tritt doch keine Ausscheidung von Alizarin ein. Ist die Concentration zu gross, so tritt auf Zusatz von Essigsäure Ausscheidung des Alizarins in Form einer bernsteingelben, vollkommen durchsichtigen Gallerte ein, aus der sich erst nach längerem Stehen Flocken auszuscheiden beginnen. Beim Zusatz einer solchen Alizarinlösung zu einer Lösung von Albumin tritt keine Veränderung ein, noch macht sich eine solche beim Erhitzen des Gemisches zum Sieden bemerkbar und selbst nach stundenlangem Erhitzen auf 96° war noch nicht die Spur eines Niederschlages aufgetreten. Es ist daher offenbar die Orthodihydroxylgruppe nicht im Stande, mit dem Albumin Lackbildung einzugehen. Das Verhalten der Alizarinsulfosäure, Alizarin S, gegen Albumin erscheint nun besonders interessant. Die Anwesenheit der Sulfogruppe im Molecül des Farbstoffes lässt die Möglichkeit der Entstehung eines Albuminlackes natürlich ausser Frage erscheinen. Da aber, wie oben gezeigt wurde, das Alizarin selbst mit Albumin keinen Lack zu bilden vermag, so folgt, dass in dem Albuminlack des Sulfoalizarins die Orthodihydroxylgruppe noch in freiem, d. h. lackbildungsfähigem Zustande enthalten sein muss, so dass dieser Albuminlack sich gegen Lackbildner nunmehr gerade wie gewöhnliches Alizarin verhalten sollte. Beim Eingiessen der braungelben Lösung des Alizarin S in die Albuminlösung tritt kein Niederschlag ein, aber die Mischung färbt sich intensiv bordeauxroth. Auf Zusatz von Essigsäure schlägt diese Färbung jedoch in braun um. Beim Erhitzen dieses Gemisches auf dem

Wasserbade tritt nun nicht die Spur eines Niederschlages auf, wird aber das Gemisch mit einer Lösung von Thonerdesulfat oder Acetat versetzt, so entsteht sofort eine reichliche feurig rothe Fällung. Der erhaltene Niederschlag ist der Albumin-Thonerdelack der Alizarinsulfosäure. Die Alkali- bezw. Seifenechtheit dieses Farbstoffes ist erheblich grösser als die der vorher beschriebenen Albuminlacke, keineswegs aber so gross wie die der Färbung des Alizarin S auf Wolle.

Papier.

Stoffmühle von W. H. Caldwell (D. R. P. Nr. 81718). — Maschine zum Zerfasern von Zellstoff der Eisengiesserei und Maschinenfabrik Bautzen (D. R. P. Nr. 79729). — Siebtrommel von L. Engelmayer (D. R. P. Nr. 83729) und F. Anders (D. R. P. Nr. 78408).

Kocher. Nach B. Serog (D. R. P. Nr. 83799) besteht der Mantel des Cellulosekochers aus fassdaubenartig geformten Steinplatten, welche durch eiserne Ringe zusammengezogen und gehalten werden. — Entleerungsvorrichtung an Kochern von N. P. Wedege (D. R. P. Nr. 78966).

Papierstoffholländer von E. H. Nacke (D. R. P. Nr. 81885), — A. Karger (D. R. P. Nr. 79106) und J. P. Cornett (D. R. P. Nr. 82697). — Bleichvorrichtung von B. Cawthorn (D. R. P. Nr. 82725).

Papiermaschine von H. Hoeborn (D. R. P. Nr. 83800), — F. Andres (D. R. P. Nr. 83020), — A. Ehinger (D. R. P. Nr. 84044), — R. Emmel (D. R. P. Nr. 83801 und 83802).

Vorrichtungen zum Eindicken von Sulfitcelluloseablaugen von A. Kumpfmiller und E. Schultgen (D. R. P. Nr. 81338 u. 83438) unter Mitwirkung von Röstgasen (Z. angew. 1895, *395 u. 1896, *25).

Entsäuern der Kochlaugen. Nach Carpenter & Schulze (D. R. P. Nr. 78306) ist das im Pat. 71942 angegebene Verfahren dahin ergänzt, dass behufs der Zertheilung von Faserklumpen und um die Wirkung des Vacuums zu steigern, durch ein Rührgebläse comprimirte und erwärmte Luft in den Kocherbrei getrieben wird, wobei gleichzeitig die Bildung solcher Verbindungen herbeigeführt wird, welche sonst erst bei den Abwässern nach Verlassen des Kochers unter dem Einfluss der atmosphärischen Luft entstehen.

Dextrongewinnung aus Sulfitlaugen. C. D. Ekman (D. R. P. Nr. 81643) ersetzt die auf 1,315 spec. Gew. bei 85° eingedickte Lauge mit Alkalisulfaten oder Chloriden. Dextron scheidet sich dabei an der Oberfläche der Mischung aus und wird von Zeit zu Zeit entfernt. Mit dem Zusatz von Salz unter stetem Umrühren und Erhalten der Temperatur wird so lange fortgefahren, als noch eine Ausscheidung von Dextron erfolgt. Das abgehobene Dextron wird in ein Gefäss gebracht,

in welchem es eine Zeit lang warm gehalten oder mässig erhitzt wird, so dass sich etwa noch anhaftende Lauge abscheiden kann. Nach dem Erkalten bildet das Dextron eine steife Masse, welche in getrocknetem Zustande zu Pulver vermahlen werden kann. Verarbeitet man z. B. eine Lauge, welche sich beim Kochen von Holz unter Druck mit einer Lösung von Magnesiumbisulfit oder schwefliger Säure und Magnesia bildet und die auf ein specifisches Gewicht von 1,315 bei 85° eingedampft worden ist, so benöthigt man auf 300 Th. Lauge etwa 100 Th. Magnesiumsulfat, um aus der Lauge alles Dextron zu fällen. Um ein möglichst gereinigtes Product zu erhalten, verfährt man so, dass man das in oben geschilderter Weise erhaltene Dextron in Wasser auflöst und aus dieser Lösung in der angegebenen Weise wiederum abscheidet, was man behufs Erzielung immer grösserer Reinheit mehrere Male wiederholen kann. — Dextron ist ein dextrinartiges Product, in sauren und neutralen Flüssigkeiten sehr leicht löslich und findet, vermischt mit einer Gelatine- und Leimlösung und aufgelöst in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Natriumsulfit, sehr vortheilhafte Verwendung zum Beizen oder Schlichten von Textilfaserstoffen oder zum Leimen von Papier.

Sulfitzellstoff. Mitscherlich und Ekman streiten sich noch immer über die Priorität des Sulfitverfahrens (Papierzg. 1895, 124, 248, 952 u. 983).

Chemie der Cellulose. C. F. Cross, E. J. Bevan und C. Beadle (J. Soc. 1895, 433) stellen ihre bisherigen Untersuchungen zusammen.

Adansonia wird zu besonders festen Packpapieren, Cartons, Schmirgelrohpapieren u. s. w. benutzt und an Festigkeit nur von der Faser der Maulbeerstaude übertroffen, soweit Fasern in Betracht kommen, die in der Papierfabrikation verwendet werden. Papiere mit Zusatz von Adansonia zeigen nicht nur grosse Festigkeit, sondern auch einen charakteristischen filzigen Riss. Die Faser weist unter dem Mikroskop so eigenthümliche Merkmale auf, dass sie mit anderen Fasern nicht verwechselt werden kann. Die Faser wird in der Papierfabrik zuerst mit einem Lumpenschneider oder mit dem Handbeil in 3 bis 4 cm lange Stückchen getheilt und wenn sie zu gebleichten Papieren verwendet werden soll, einer flüchtigen Sortirung auf Borke- oder Aestetheilchen unterworfen, die jedoch für naturfarbige Papiere nicht nöthig ist. Dann werden die Stückchen in den Kocher gebracht und mit einem Zusatz von 3,5 Proc. Aetznatron 10 Stunden bei 3 bis $3^1/_2$ Atm. gekocht. Es ist darauf zu achten, dass der Kocher vor Anlassen des Dampfes genügend Wasser enthält, da durch Berührung mit directem Dampf die Faser dunkler wird. Ist die Faser gar gekocht, so lassen sich die Faserstückchen durch Druck zwischen den Fingern leicht trennen, und die einzelnen Faserbündel liegen geweheartig übereinander geschichtet. Die gekochte Faser darf nicht lange lagern, sondern muss möglichst schnell verarbeitet werden, weil leicht Gährung eintritt, und der Stoff dadurch seine Festigkeit verliert. (Papierzg. 1895, 1179.)

Arundo donax als Rohstoff für Papierfabrikation. Nach W. Herzberg (M. Vers. 1895, Heft 1) wird das Rohr zerquetscht und in eine Aetznatronlösung von 4 bis 6° B. gelegt; nachdem diese 4 bis 6 Tage eingewirkt hat, sind die Holzbestandtheile zum grössten Theil gelöst, während die übrigen Bestandtheile stark erweicht und aufgequollen erscheinen, so dass man sie ohne Mühe auf mechanischem Wege von den Fasern entfernen kann. Die so aufgeschlossene Faser wird nun durch Auswaschen von der Lauge befreit, durch Quetschwalzen geführt, gekollert oder gestampft. Die gequetschte Fasermasse wird im Holländer gemahlen, wobei die nicht gelösten, schwammigen Inkrusten von der Faser entfernt werden und fast vollständig durch die Waschtrommel abfliessen. Der Stoff wird dann gebleicht, ausgewaschen und in üblicher Weise weiter verarbeitet.

Kocherlaugen der Sulfitcellulosefabriken. Nach H. Wichelhaus (Chem. Ind. 1895, 51) ergaben die beim Auskochen von Holz mit Calciumbisulfitlauge entstehenden Laugen bei Analysen, die mit Proben aus verschiedenen Fabriken in den Jahren 1888 und 1889 ausgeführt wurden (g im Liter):

Aussehen und Geruch	gelb, leicht getrübt, Geruch nach schweflig. Säure	dunkelgelb, klar, Geruch nach schweflig. Säure	gelb, fast klar, Geruch nach schweflig. Säure	braungelb, klar, Geruch stechend, nach SO_2
Spec. Gewicht	1,0390	1,0428	1,0450	1,0425
Reaction	sauer	sauer	sauer	sauer
Freie schweflige Säure . . . g	2,56	2,212	2,9400	2,5600
Sauerstoff verbraucht f. oxydirbare Stoffe, welche neben schwefliger Säure vorhanden waren . . g	52,2007	52,7955	50,5613	69,1068
Suspendirte Stoffe: Cellulose	Sp.	0	0	—
Suspendirte Stoffe: Mineralisches	Sp.	0	0	—
Gesammt-Rückstand des klaren Wassers	82,8350	88,6320	85,3450	93,8520
hiervon verbrennlich	68,3440	75,0400	69,3660	81,2720
hiervon mineralisch	14,4910	13,5920	15,9790	12,5800
Chlor in Verbindung	0,0240	0,0094	0,0302	0,0050
Schwefelsäure-Verbindung	3,4340	4,3704	4,0220	2,2598
Schwefligsäure-Verbindung	5,8400	6,3080	5,3800	0,9600
Kieselsäure	0,0024	0,0012	0,0104	0,0044
Eisenoxyd und Thonerde	0,0102	0,0008	0,0024	0,0052
Kalk	7,1760	8,4320	7,3416	6,7096
Magnesia	0,0040	Spuren	—	0,0064
Alkalien	0,0192	0,0210	0,0322	0,0026

Ammoniak, salpetrige Säure und Salpetersäure waren nicht mit Sicherheit nachweisbar.

Der Gehalt an schwefliger Säure einerseits, die Menge der organischen, leicht veränderlichen Stoffe andererseits sind so gross, dass man diese Laugen nicht ohne besondere Reinigung in öffentliche Wasserläufe ablassen darf. Die schweflige Säure oxydirt sich und führt zum Angriff von Metalltheilen, die organischen Stoffe lassen Pilze entstehen. Diese Pilzwucherungen bilden an den Ufern der Flüsse und Bäche gelbe bis rothbraune Polster; sie setzen sich am Strauchwerk der Ufer, an Halmen und Zweigen in langen, fluthenden Zöpfen und Büscheln an. Wenn sie mit fauligem oder zur Fäulniss geneigtem Wasser in Berührung bleiben, gehen sie selbst unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in Fäulniss über, lassen aber wieder andere Pilze entstehen. Für die schweflige Säure gibt es ein einfaches Mittel: man muss sie neutralisiren. Für den Betrieb der Reinigung von Abflüssen, dem man gerade keine besondere Liebe und Aufmerksamkeit zuzuwenden geneigt ist, sind aber genaue Vorschriften am Platze. Wenn es sich um Neutralisiren handelt, muss die Vorschrift so gefasst sein, dass sie nicht dazu führt, alkalische Laugen herzustellen; denn diese rufen wieder Uebelstände anderer Art hervor. Die organischen Stoffe, die aus dem Holze stammen, sind der Hauptmenge nach nicht genau zu bezeichnen. Man weiss wohl, dass Zucker darunter vorkommt; aber wenn man dessen Menge bestimmt, so ergibt sich sehr wenig. In einer der erwähnten Kocherlaugen wurde, nachdem festgestellt war, dass der polarisirende Bestandtheil durch Hefengährung zerstört wurde, durch Polarisation ermittelt: 0,147 Proc. Dextrose, durch Titriren mit Kupferlösung gefunden: 0,145 Proc. Dextrose. Die übereinstimmenden Zahlen ergeben also nur kleine Bruchtheile eines Procents. Im Allgemeinen ist für die in Rede stehenden „organischen Stoffe" wesentlich, dass sie sich leicht oxydiren. Man muss denselben also Gelegenheit geben, dies zu thun, bevor sie in die Flüsse übertreten, d. h. man muss sie einige Zeit in genügend grossen Klärteichen der Wirkung der Luft aussetzen. Wenn Neutralisation und Oxydation eingetreten ist, kann man die Kocherlaugen in Wasserläufe, die eine starke Verdünnung zu Wege bringen, ablassen. — Sind die Flüsse aber gerade wasserarm, so gehört es sich, dass man entweder die gereinigten Laugen verdünnt, oder den Betrieb in entsprechender Weise einschränkt. Kurz, das anzugebende, im Ganzen einfache Verfahren ist durch die Forderung einer gewissen Verdünnung der Laugen abzuschliessen. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, hat W. vor einigen Jahren Folgendes empfohlen: Die Kocherlaugen oder vereinigte Kocherlaugen und Waschlaugen sind mit Aetzkalk zu behandeln, so dass sie beinahe, aber nicht ganz neutral werden. Der letzte Rest von Säure ist durch langsame Behandlung mit Kalkstein zu entfernen, während die Luft Zutritt hat. Um letzteren Vorgang zu regeln, sind undurchlässige Sammelteiche anzulegen, welche das 14fache der täglich entstehenden Menge von Kocherlaugen fassen und aus welchen nur am oberen Rande abgelassen wird. Das Ablassen darf erfolgen, wenn völlige Neutralität und Ruhe der Flüssigkeit eingetreten ist, jedoch nur in Wasserläufe, welche mindestens eine 500fache

Verdünnung der jedesmaligen Abflüsse bewirken. — Diese Vorschriften sind dann in den Jahren 1890 und 1891 mehreren Fabriken im Wege des Genehmigungsverfahrens ertheilt worden und es ist seitdem nichts Nachtheiliges über deren Betrieb bekannt geworden.

Sulfitlaugen der Cellulosefabriken untersuchte F. B. Ahrens (Z. angew. 1895, 41), besonders auch einige Reinigungsverfahren mit Elektricität u. dgl.

Holländertröge aus Cement empfiehlt Th. Knösel (Papierzg. 1895, 2771).

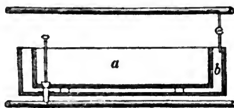
Wachsbildung im Holländer beobachtete C. Beadle (Chem. N. 71, 164); dieselbe ist noch nicht aufgeklärt.

Zum Wasserdichtmachen von Papier und Geweben streicht A. Hansel (D. R. P. Nr. 78918 u. 80231) die Papierbahnen oder Gewebe mit einer in Wasser unlöslichen, geschmeidigen, kautschukähnlichen Masse an, welche durch Fällen einer Leimlösung mittels Gerbsäure, Vermischen des geschmolzenen Niederschlags mit Glycerin, Syrup, Melasse oder Fetten und Oelen erhalten wird, und darauf mit Firniss oder Lack. — Man kann zum Ausfällen des Leimes statt Gerbsäure auch Alaun oder essigsaure Thonerde oder nach Zusatz von wolframsaurem Natron Salzsäure anwenden. Statt dem geschmolzenen Leimniederschlag, um ihn geschmeidig zu erhalten, Glycerin, Syrup, Melasse, Fette oder Oele beizumischen, kann man ihm auch einen Zusatz von Kautschuk, Guttapercha, deren Surrogaten oder Oelkautschuk geben, wodurch der zweite Anstrich mit Firniss oder Lack entbehrlich wird.

Bronzefarbe für Papierfabrikation. J. A. Schelfhoudt (D. R. P. Nr. 83312) mischt die gewöhnliche Goldbronze in Pulverform mit gepulvertem Glimmer; das Verhältniss beider Stoffe richtet sich darnach, ob man eine mehr goldige oder mehr seidige Wirkung erzielen will. Die Mischung wird durch Anilinfarben gefärbt, welche man mittels geeigneter Bindemittel (z. B. Leimlösung) beifügt. Die so hergestellte Bronzefarbe bringt man ohne Weiteres auf das zu färbende Papier; die Anilinfarbe färbt hierbei das Papier ganz intensiv, während die Bronzemischung mittels des Bindemittels auf dem Papier haftet und demselben ein goldiges oder seidiges Aussehen verleiht.

Pergamentpapier. Nach O. K. (Papierzg. 1895, 214) wird die Schwefelsäure von 66° B. in mit Blei ausgelegtem Holzkasten *a* (Fig. 170), welcher in einem zweiten grösseren *b* steht, durch Vermischen mit Wasser auf 58 bis 60° B. verdünnt. Durch Umlauf frischen Wassers zwischen den beiden Kasten wird gekühlt; der innere Holzkasten ist mit vielen Löchern, welche bis zur Bleiverkleidung reichen, versehen, damit die Kühlung schneller vor sich geht und nicht zu viele Kühlkästen für grösseren Betrieb benöthigt werden. Die Kühlzeit beträgt etwa 6 bis 10 Stunden bei

Fig. 170.



einem Kasteninhalt von 400 bis 500 k Säure und je nach Jahreszeit. Aus dem Kühlkasten wird die Säure durch Bleirohre znm Pergamentirkasten geleitet, die Säureleitung ist mit Quetsch- oder Steinguthähnen versehen. Das Kühlen und Aufbewahren in Thonkrügen ist deren leichter Zerbrechlichkeit wegen gefährlich, und solche Krüge müssten in sehr grosser Anzahl für eine mittlere Anlage vorhanden sein. Auch besitzt nicht jede Fabrik genügend Eis zur Kühlung, ausserdem muss die im Pergamentirkasten verbrauchte Säure beständig zugelassen werden, um gleiche Höhe der Säure im Kasten zu halten, was wesentlich zur Fabrikation von gleichmässigem klarem Pergament dient. — Der Pergamentirkasten *A* (Fig. 171) besteht wieder aus doppelten Behältern, deren innerer mit Blei ausgeschlagen ist. Zur Führung des Papiers dienen Glasstäbe *C* und als Säureabstreicher Blei- oder Hartgummistäbe *B*, welche die überschüssige Säure wieder in den Kasten zurück leiten. Das rohe Papier muss in einem Ständer gelagert sein, welcher Bremsvorrichtung ähnlich der bei Aufrollvorrichtung an Papiermaschinen erhält, um Zuckungen in der Papierbahn zu verhüten, damit das Papier nicht unregelmässig in der Säure verweilt und dabei verbrennt. — Aus dem Pergamentirbade gelangt das Papier in einen mit Bleischlange *E* versehenen Wasserkasten *D*, dessen Wasser die dem Papier noch anhängende Säure so lange aufnimmt, bis das Gemisch von Wasser und Säure etwa 25 bis 30° B. zeigt. Die Bleischlange hat den Zweck, das Säuregemisch zu kühlen und wird mit dem überschüssigen Wasser des Waschkastens *K* gespeist. Ueber dem Wasserkasten *D* sind zwei Gummiwalzen *F G* gelagert, welche den Zweck haben, den letzten Rest von schon schwacher Säure vollends abzupressen, damit möglichst wenig in den Waschkasten gelangt. Das Drehen der Papierbahn von Hand ist bei diesem Verfahren durchaus nicht zweckmässig, weil eine regelmässige Geschwindigkeit damit nicht erzielt werden kann, und in Folge dessen das Pergament wellig in der Durchsicht erscheinen und bei dünneren Sorten viel Ausschuss entstehen würde. Der Betrieb muss unbedingt maschinell sein und die Geschwindigkeiten für verschiedene Papierdicken mit Stufenscheiben geregelt werden können. — Das nun in Pergament verwandelte Papier gelangt in den **Waschkasten** *K* (Fig. 172), in

Fig. 171.

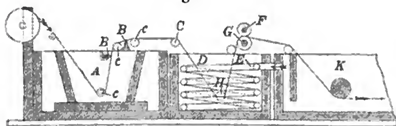
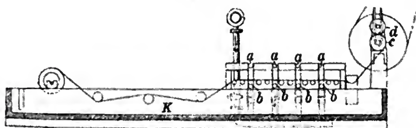


Fig. 172.



welchem 4 bis 6 Paar Spritzrohre *a* und *b* mit feinen Löchern dem Pergament von oben und unten kräftige Wasserstrahlen zuführen, um den letzten Rest von Schwefelsäure zu entfernen. Werden zwei oder mehrere Papierbahnen gleichzeitig pergamentirt, dann ist es allerdings nothwendig, das Pergament vor dem Waschkasten durch eine alkalische Lösung zu führen, um säurefreies Fabrikat zu erhalten. Der Waschkasten *K* ist am Ende mit ein paar Holzwalzen *c* und *d* versehen, wovon die untere *c* durch Riemenantrieb gedreht wird. Die obere, um welche sich das Pergament wickelt, ist in Gabellagern gelagert, und das Pergament wird durch sein zunehmendes Eigengewicht sehr fest aufgerollt. Sobald eine Rolle Rohpapier fertig pergamentirt und gewaschen ist, was sich durch Lakmuspapier erkennen lässt, wird sie vom Waschkasten abgenommen und dem Trockencylinder zugeführt. Das Trocknen erfolgt am besten auf nur einem Cylinder von möglichst grossem Durchmesser, denn das Trocknen auf mehreren kleineren Cylindern bringt stets Uebelstände mit sich, da das Pergament beim Uebergang von einem Cylinder zum andern an der Luft gern Blasen und Runzeln zieht, was dem Papier ein schlechtes Aussehen gibt. Der Trockencylinder ist mit einem Wollfilz umkleidet, doch so, dass der obere Theil des Cylinders davon frei bleibt, und braucht nur niedrige Dampfspannung, weil bei zu viel Hitze das Papier ebenfalls wellig wird. Auf dem Cylinder sind 2 bis 3 Hartgusswalzen mit Dampfheizung angeordnet, welche das Papier beim Durchgehen glätten und oberhalb der zweiten oder dritten Walze aufwickeln. Die getrocknete heisse Pergamentrolle muss vollständig abgekühlt sein, bevor sie auf bestimmte Formate zerschnitten wird, da das Papier sonst wellig wird.

Rothwerden des Zellstoffes beim Bleichen führt F. Wolesky (Papierzg. 1895, 91) auf die oxydirende Wirkung des Chlores zurück. Derartige Färbungen bekommt man auch mit anderen oxydirenden Stoffen, wenn man den Zellstoff in die wässerigen Lösungen taucht:

Name des Reagensmittels	Sulfit-Zellstoff (Mitscherlich) Ia	Sulfit-Zellstoff (Mitscherlich) IIa	Sulfit-Zellstoff (Ritter-Kellner) Ia	Sulfit-Zellstoff (Ritter-Kellner) IIa	Natron-Zellstoff	Holzschliff
Chlorkalklösung . . .	rosa	rosa	rosa	rosa	schwach rosa	gelb
Ferricyankalium (rothes Blutlaugensalz)	rosa	rosa	rosa	rosa	schwach rosa	—
Eisenchlorid	violett-roth	violett-roth	violett-roth	violett-rosa	schwach violett	grün
Quecksilberchlorid . . .	rosa	rosa	rosa	rosa		—
Kaliumbichromat (rothes chromsaures Kali)	rosa	rosa	rosa	rosa	schwach rosa sehr undeutlich	—
Kaliumpermanganat (Uebermangansaures Kali)	rosa	rosa	rosa	rosa	schwach rosa sehr undeutlich	—

Anmerkung. Die Lösungen von Eisenchlorid, Kaliumbichromat und Kaliumpermanganat sind sehr verdünnt, jene von Quecksilberchlorid etwas concentrirter anzuwenden.

Für die Praxis hat nur die Kenntniss der Einwirkung von Chlor auf den Sulfitstoff eine Bedeutung, insofern der Praktiker damit rechnen muss, wenn er weisse Papiere minderer Güte zum Theil aus ungebleichtem Sulfitstoff anfertigt. Meistens erhält man ein schönes weisses Product, dagegen kommt es vor, dass die Masse bei derselben Stoffmischung einen unangenehmen röthlichschmutzigen Farbton annimmt. In letzterem Falle waren entweder die Zeuge, die man in den Ganzzeugholländer eingetragen hatte, nicht chlorfrei, und diese Spuren von Chlor bewirkten die besprochene Rothfärbung, welche die unangenehme Tönung bewirkte, oder der zugesetzte Sulfitstoff lag längere Zeit in einem Raume, dessen Luft mit Chlor geschwängert war und wurde in Folge dessen rosa gefärbt. Kennt man aber die Ursache der Erscheinung, so wird man auch in den meisten Fällen Abhilfe treffen können, indem man dem Zeuge ein beliebiges Antichlor zusetzt, auswäscht und dann erst mit dem Eintragen des ungebleichten Sulfitstoffes beginnt. Beim Prüfen von Natronzellstoff zeigten sich dieselben Erscheinungen, sie traten jedoch nicht so deutlich auf wie bei Sulfitstoff.

Einwirkung des Sonnenlichtes auf die Leimfestigkeit des Papieres untersuchten F. Wolesky und E. Haase (Papierzg. 1895, 3026 u. 3190). Um das Verhalten der geleimten Papiere gegen Sonnenlicht zu prüfen, wurden Bogen von Papieren, deren Stoffzusammensetzung genau bekannt war, dem Sonnenlichte ausgesetzt und in Zwischenräumen von einigen Tagen die Leimfestigkeit der Bogen geprüft. Die Prüfung auf Leimfestigkeit erfolgte in der Weise, dass man die Bogen auf ihr Verhalten gegen Tinte untersuchte, d. h. einige Worte auf die Bogen schrieb. Dabei wurde während der ganzen Dauer der Untersuchung dieselbe Tinte verwendet, sodass man sagen kann, die Prüfung sämmtlicher Papierproben wurde unter ganz gleichen Verhältnissen ausgeführt:

	Papierprobe	Untersucht am		
		13. October 1895	27. October 1895	3. November 1895
animalisch geleimt	Nr. 1 satin.	keine Veränderung	keine Veränderung	keine Veränderung
	„ 2a unsat.	„	„	„
	„ 2b satin.	„	„	„
	„ 3 „	„	„	„
	„ 4 „	„	„	„
	„ 5 „	„	„	„
	Nr. 6a unsatin.	„	„	Tinte fliesst aus
	„ 6b satin.	„	Tinte fliesst ein wenig aus	„ „ sehr stark aus
	„ 7 „	„	„ „ ziemlich „	„ „ vollständ. „
	„ 8a unsatin.	„	„ „ ein wenig „	„ „ stark „
	„ 8b satin.	Tinte fliesst ein wenig aus	„ „ stark „	„ „ sehr stark „
	„ 9 unsatin.	keine Veränderung	„ „ „ „	„ „ „ „ „
	„ 10 scharf sat.	Tinte fliesst ziemlich aus	„ „ sehr stark „	„ „ vollständ. „
	„ 11a unsatin.	keine Veränderung	keine Veränderung	„ „ ein wenig „

Papierprobe	Untersucht am		
	13. October 1895	27. October 1895	3. November 1895
Nr. 11b satin.	keine Veränderung	Tinte fliesst ein wenig aus	Tinte fliesst vollständ. aus
„ 12 unsatin.	„	keine Veränderung	„ „ ein wenig „
„ 13a unsatin.	„	Tinte fliesst ein wenig aus	„ „ stark „
„ 13b satin.	„	„ „ sehr stark „	„ „ vollständ. „
„ 14 unsatin.	„	keine Veränderung	„ „ wenig „
„ 15a unsatin.	„	Tinte fliesst ein wenig aus	„ „ stark „
„ 15b satin.	„	„ „ sehr stark „	„ „ vollständ. „
„ 16 „	„	„ „ „ „ „	„ „ „ „
„ 17 unsatin.	„	„ „ ein wenig „	„ „ sehr stark „

Die Papiere wurden am 9. October dem Sonnenlichte ausgesetzt. Ausgesprochen sonnige Tage waren während der ganzen Untersuchungsperiode wenige.

Papier Nr. 1. Besteht aus 85 Proc. Leinen, 15 Proc. Baumwolle, ohne Erde, satinirt und wiegt das Meter 90 g und ist animalisch geleimt.

Papier Nr. 2. Enthält 60 Proc. Leinen, 35 Proc. Zellstoff, 5 Proc. Erde, wiegt 58 g das Meter und ist animalisch geleimt. Von diesem Papiere wurde ein Bogen unsatinirt und ein Bogen satinirt geprüft.

Papier Nr. 3. Enthält 50 Proc. Leinen, 10 Proc. Baumwolle, 30 Proc. Zellstoff, 10 Proc. Erde, ist scharf satinirt, animalisch geleimt und wiegt 75 g das Meter.

Papier Nr. 4. Besteht aus 30 Proc. Leinen, 15 Proc. Baumwolle, 40 Proc. Zellstoff, 15 Proc. Erde, ist scharf satinirt und animalisch geleimt. Wiegt das Meter 70 g.

Papier Nr. 5. Enthält 30 Proc. Leinen, 15 Proc. Baumwolle, 30 Proc. Zellstoff, 10 Proc. Strohstoff, 15 Proc. Erde, ist schwach satinirt, animalisch geleimt und wiegt 200 g das Meter.

Papier Nr. 6. Enthält 87 Proc. Leinen, 13 Proc. Baumwolle, ohne Erde, ist vegetabilisch geleimt und wiegt 105 g das Meter. Von diesem Papiere wurden zwei Bogen, der eine satinirt, der andere unsatinirt geprüft.

Papier Nr. 7. Besteht aus 70 Proc. Leinen, 20 Proc. Baumwolle, 10 Proc. Erde, ist vegetabilisch geleimt, satinirt und wiegt das Meter 100 g.

Papier Nr. 8. Besteht aus 70 Proc. Leinen, 20 Proc. Baumwolle, 10 Proc. Erde, ist vegetabilisch geleimt und wiegt das Meter 93,5 g. Von diesem Papiere wurden wieder satinirte und unsatinirte Bogen verwendet.

Papier Nr. 9. Enthält 65 Proc. Leinen, 25 Proc. Baumwolle, 10 Proc. Zellstoff, ohne Erde, ist vegetabilisch geleimt, unsatinirt und wiegt 112 g das Meter.

Papier Nr. 10. Besteht aus 35 Proc. Leinen, 25 Proc. Baumwolle, 35 Proc. Zellstoff, 5 Proc. Erde, ist vegetabilisch geleimt und sehr scharf satinirt. Es wiegt das Meter 79 g.

Papier Nr. 11. Enthält 35 Proc. Leinen, 25 Proc. Baumwolle, 35 Proc. Zellstoff, 5 Proc. Erde, ist vegetabilisch geleimt und wiegt das Meter 107,5 g. Von diesem Papiere wurden wieder satinirte und unsatinirte Bogen dem Sonnenlichte ausgesetzt.

Papier Nr. 12. Enthält 30 Proc. Leinen, 10 Proc. Baumwolle, 50 Proc. Zellstoff, 10 Proc. Erde, ist vegetabilisch geleimt, unsatinirt und wiegt 108,5 g das Meter.

Papier Nr. 13. Besteht aus 30 Proc. Leinen, 10 Proc. Baumwolle, 45 Proc. Zellstoff, 15 Proc. Erde, ist vegetabilisch geleimt und wiegt 80 g das Meter. Auch hier wurden satinirte und unsatinirte Bogen verwendet.

Papier Nr. 14. Enthält 30 Proc. Leinen, 15 Proc. Baumwolle, 30 Proc. Zellstoff, 10 Proc. Strohstoff, 15 Proc. Erde, ist vegetabilisch geleimt, unsatinirt, wiegt 240 g das Meter (Zeichenpapier).

Papier Nr. 15. Enthält 20 Proc. Leinen, 20 Proc. Baumwolle, 50 Proc. Zellstoff, 10 Proc. Erde, ist vegetabilisch geleimt und wiegt 78 g das Meter. Von diesem Papiere wurden ebenfalls satinirte wie unsatinirte Bogen der Prüfung unterworfen.

Papier Nr. 16. Enthält 15 Proc. Leinen, 15 Proc. Baumwolle, 30 Proc. Zellstoff, 30 Proc. Holzschliff, 10 Proc. Erde, ist vegetabilisch geleimt, satinirt und wiegt 93,5 g das Meter.

Papier Nr. 17. Besteht aus 5 Proc. Leinen, 10 Proc. Baumwolle, 15 Proc. Zellstoff, 50 Proc. Holzschliff, 20 Proc. Erde, ist vegetabilisch geleimt, unsatinirt und wiegt 63 g das Meter.

Prüft man an der Hand der angegebenen Stoffmischungen die Papiere näher, so findet man, dass die Zusammensetzung fast gar keine Rolle spielt, dagegen die Leimung in erster Linie, die Satinage in zweiter Linie wichtig ist. Man kann sagen: 1. Papiere, die animalisch geleimt sind, zeigen selbst nach Monaten keinen merklichen Rückgang in der Leimfestigkeit. 2. Papiere, die vegetabilisch geleimt sind und hohe Satinage aufweisen, zeigen bereits nach einigen Tagen, wenn sie den Sonnenstrahlen ausgesetzt werden, bedeutenden Rückgang der Leimfestigkeit. Nach drei bis vier Wochen sind solche Papiere so zurückgegangen in der Leimfestigkeit, dass die Tinte vollständig ausfliesst und die Papiere den Charakter des Saugens zeigen. 3. Vegetabilisch geleimte, aber nicht satinirte Papiere sind etwas widerstandsfähiger als satinirte, der Unterschied der Widerstandsfähigkeit beträgt jedoch nur Tage. — Das Zurückgehen der Leimfestigkeit findet man nur auf der von der Sonne beschienenen Seite; darunter gelegene Bogen (natürlich sind hier vegetabilisch geleimte Papiere gemeint) zeigen diese Eigenthümlichkeit nicht. — Diese Einwirkung der Sonnenstrahlen auf vegetabilisch geleimte Papiere weist darauf hin, dass die Leimung nicht lediglich durch freies Harz bewirkt wird, sondern dass das freie Harz eine Verbindung mit der Faser eingeht. Würden die Harztheilchen nur die Poren ausfüllen und somit die Leimung bewirken, so könnte ein Rückgang der Leimfestigkeit von der oben gezeigten Art nicht eintreten. Durch diese Theorie wird auch genügend die in der Praxis längst bekannte Thatsache, dass bei Anwendung von Thonerdesalzen diese eine Art Beize für das Harz bildet, erklärt, indem die mit Thonerde gebeizte Faser leichter das Harz bindet. Durch die Wirkung der Sonnenstrahlen wird die Bindung zwischen Fasern und Harz gelöst, das Papier verliert seine Fähigkeit, leimfest zu sein und wird saugend. (Vgl. Papierzg. 1895, 2995.)

Licht und Leimung. R. E. Liesegang (Papierzg. 1895, 3158) vermuthet chemische Wirkung. Tränkt man reines Leinenpapier mit einer alkoholischen Lösung von Pyrogallol, so färben sich die vorher belichteten Theile intensiv orangebraun. Die unbelichteten bleiben dagegen fast farblos. Aehnlich wirken die Lösungen einiger anderer Substanzen, welche in der Photographie als Entwickler benutzt werden. Neben den Entleimungs-Erscheinungen könnte auch die genannte zu

Irrthümern bei der Papierprüfung Veranlassung geben, z. B. zur Vermuthung führen, dass das Papier Holzschliff enthalte.

Schreibpapiere des Papierkleinhandels bespricht W. Herzberg (M. Vers. 1895, 219); — desgl. Papierprüfung (das. S. 118). — Die Längenänderung des Papieres bei verschiedenen Wärme- und Feuchtigkeitsgraden untersucht G. Dalen (das. S. 158).

Ausdauerfähigkeit unserer Papiere. Nach W. Herzberg (M. Vers. 1895, Heft 4; Chem. Ind. 1895, 476) ist das aus Lumpen hergestellte Papier ein anderes Product als das von unseren Vorfahren erzeugte und kann mit diesem nicht ohne weiteres in Vergleich gestellt werden. Gar vieles hat sich in unserem Jahrhundert in der Papierfabrikation geändert und die hauptsächlichsten Punkte der veränderten Bearbeitung sind folgende: 1. Ersatz des Macerirens oder Faulenlassens der Hadern durch Kochen mit Kalk, Soda, Aetznatron u. dgl. — 2. Bleichen mit Chlorkalk, oder mit Chlorkalk und Säure. 3. Ersatz der thierischen Leimung durch Harzleimung unter Anwendung von schwefelsaurer Thonerde beziehungsweise Schwefelsäure. 4. Zusatz von Antichlormitteln. 5. Zutheilung von Füllstoffen und Farbstoffen. Das frühere Verfahren, die Lumpen durch einen Fäulnissprocess mürbe zu machen. kann nicht als ein zweckmässiges bezeichnet werden, da die Festigkeit der Fasern durch diesen Process unbedingt eine Einbusse erfährt; die Schimmelpilze, welche sich auf den faulenden Hadern in Masse zeigen, beginnen sofort nach ihrem Auftreten einen Zerstörungskampf gegen die Faser, der erst dann sein Ende erreicht, wenn die Pilzwucherungen durch das Waschen entfernt sind. Bei unserer heutigen Vorbereitung der Lumpen durch Kochen mit Laugen wird die Faser bei richtiger Handhabung des Processes kaum ernstlich angegriffen und es kann keinem Zweifel unterliegen, dass das heutige Verfahren zweckmässiger ist als das früher geübte. Bedenklicher für unsere modernen Papiere ist die unter 2 angeführte Bleiche. Während in früheren Jahrhunderten, als das Chlor noch der Entdeckung durch die Chemiker harrte, die Lumpen so wie sie waren zu Papier verarbeitet wurden und der Consument mit einem grauen, unscheinbaren Papier zufrieden war, sind heute die Ansprüche, welche an das Aeussere des Papiers und insbesondere an dessen Weisse gestellt werden, leider ins ungemessene gestiegen; blendend weiss verlangt man unvernünftiger Weise unsere heutigen Canzleipapiere. Da bleibt denn dem Fabrikanten, der den Wünschen des Publikums aus geschäftlichen Gründen entgegenkommen muss, nichts anderes übrig, als die Lumpen in energischer Weise mit Chlorkalk, meist unter Zusatz von Schwefelsäure zu bearbeiten. Dass hierbei eine Schwächung der Faser eintritt, bedarf keiner besonderen Erörterung, denn das Chlor greift nicht nur die färbenden Bestandtheile der Faser, sondern bis zu einem gewissen Grade auch letztere selbst an. Trotzdem kann die gebleichte Faser, wenn die Bleiche beendigt ist, sehr ausdauerfähig sein; es liegt wenigstens kein Grund dafür vor, anzunehmen, dass ohne weiteres die gebleichte Faser nicht mehr ausdauerfähig ist. Dies wird nur dann der Fall sein,

wenn gewisse vom Bleichprocess herrührende Bestandtheile in Folge mangelhaften Auswaschens in der Faser zurückbleiben und nun im Laufe der Jahre ihre schwächende Wirkung ausüben. Die zum Zersetzen des Chlorkalkes hinzugefügte Mineralsäure kann hier nicht in Frage kommen, weil diese durch das Waschen entfernt und etwaige Reste durch die alkalische Wirkung der Harzseife beseitigt würde. Auch freies Chlor kann nicht im Laufe von Jahren nachwirken, da einschlägige Versuche gezeigt haben, dass die Umsetzung zwischen dem Chlor und der Substanz der Faser schon nach verhältnissmässig kurzer Zeit beendigt ist. Bedenken in Bezug auf die Dauerhaftigkeit des Papiers muss indessen das beim Bleichen stets entstehende Chlorcalcium erregen, wenn es in Folge mangelhaften Auswaschens in geringen Mengen in das Papier gelangt; an sich wird es auf die Faser allerdings kaum eine Wirkung ausüben; bei Gegenwart von schwefelsaurer Thonerde aber, und solche ist in den meisten Papieren vom Leimprocess herrührend vorhanden, findet eine Umsetzung zwischen diesen beiden Verbindungen statt, indem sich unlöslicher schwefelsaurer Kalk und Aluminiumchlorid bildet; letzteres ist ein sehr unbeständiger Körper und zersetzt sich sehr leicht, wobei stets freie Salzsäure gebildet wird. Dass letztere auf alle Pflanzenfasern eine überaus zerstörende Wirkung ausübt, ist eine bekannte Thatsache. Da nun aber bei der Herstellung von Papier mit überaus grossen Wassermengen gearbeitet wird, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass irgendwie nennenswerthe Mengen Chlorcalcium in's Papier kommen, sehr gering. — Ueber die Einwirkung der vegetablischen Leimung auf die Ausdauerfähigkeit des Papiers sind noch keine grundlegenden Versuche ausgeführt worden; die Möglichkeit einer nachtheiligen Wirkung ist aber schon öfter betont worden. Die Wirkung der einzelnen bei der Leimung entstehenden Verbindungen ist noch nicht systematisch studirt worden, und ohne eine eine solche zielbewusste Untersuchung wird man keine Klarheit in die Sache bringen. Die Antichlormittel, wie unterschwefligsaures Natron, schwefligsaures Natron u. s. w., welche besseren Papieren nach der Bleiche zugesetzt werden, scheiden bei ihrer Anwendung stets Schwefel aus, welcher zum Theil in der Papiermasse verbleibt und dann im Laufe der Zeit eine schädliche Wirkung auf die Faser ausüben wird. — Die mineralischen Füllstoffe kann man wohl ohne Ausnahme als indifferente Körper gegenüber der Papierfaser betrachten; der dem Papier zum Färben und Nuanciren zugesetzte Ultramarin, wenigstens die alaunschwachen Sorten, bildet nach den in jüngster Zeit von Irving und Woodhead ausgeführten Untersuchungen eine Quelle für Schwefelausscheidung in Folge der Einwirkung der schwefelsauren Thonerde. — Darnach kann man also nicht ohne weiteres annehmen, dass unsere heutigen Lumpenpapiere ebenso ausdauerfähig sind, wie die in früheren Jahrhunderten hergestellten, und es erweist sich auch hier die Nothwendigkeit, durch planmässig angelegte Dauerversuche völlige Klarheit zu schaffen. — Wenn wir ganz allgemein unsere heutigen Papiere mit denen aus früheren Jahrhunderten vergleichen, so kommt ausser der veränderten Fabrikation

noch die Einführung der Lumpenersatzstoffe (Holz- und Strohzellstoff, Esparto, Holzschliff u. dgl.) hinsichtlich der Dauerhaftigkeit in Frage. Da die Verwendung dieser Ersatzstoffe sich erst auf einige Jahrzehnte erstreckt, so ist unsere Erfahrung auf diesem Gebiete noch nicht gross. Dass Holzschliff und ungebleichte Cellulose keine ausdauerfähigen Stoffe sind, steht schon fest. Hinsichtlich der gebleichten Zellstoffe sind die Meinungen noch getheilt. — Die Gegner der Zellstoffe stützen sich darauf, dass man nur für reine Lumpenpapiere eine Ausdauerfähigkeit für viele Jahrhunderte festgestellt habe und dass man daher Zellstoffe für lange aufzubewahrende Papiere nicht zulassen dürfe; die Zellstoffe seien erst wenige Jahrzehnte alt, und man wisse noch nichts über ihre Haltbarkeit. Bevor diese aber nicht unzweifelhaft festgestellt sei, könne Niemand die Verantwortung für die Zulassung von Zellstoffen aus Holz, Stroh u. dgl. zu Documenten u. dgl. Papieren übernehmen. Die Freunde der Zellstoffe indessen behaupten, dass die Fabrikationsmethoden heute so vollkommen seien, dass die früher den Zellstoffen anhaftenden und mit Recht gerügten Mängel heute gar nicht mehr in Frage kämen. Heute sei das Erzeugniss der Sulfit-, Sulfat-, Natron- und Strohzellstofffabriken ein so vollkommenes, dass es sich in jeder Beziehung, auch hinsichtlich der Dauerhaftigkeit, mit den Zellstoffen aus Lumpen messen könne. Sie führen weiter an, dass auch von vornherein gar nicht einzusehen sei, weshalb Zellstoff aus Holz, Stroh, Esparto u. dgl. weniger ausdauerfähig sein solle als solcher aus Leinen, Hanf und Baumwolle, da doch beide die gleiche chemische Zusammensetzung zeigen. Sowohl den Gegnern als den Freunden der Zellstoffe kann man vorhalten, dass die Grundlage, auf welcher sie ihre Ansichten aufbauen, nicht einwandfrei ist, und dass gerade deshalb eine gründliche Durcharbeitung der Frage dringend nothwendig ist. — Wie oben ausgeführt, sind die früheren und jetzigen Lumpenpapiere zwei ganz verschiedene Erzeugnisse, die nicht ohne weiteres in Vergleich gestellt werden können; die Ansichten der Cellulose-Gegner können also nicht ohne weiteres als zutreffend anerkannt werden. — Die in der Papierprüfungsanstalt in Charlottenburg bisher gesammelten Erfahrungen sollen nachstehend kurz zusammengestellt werden. Es handelt sich um eine Reihe von Dauerversuchen, die mit verschiedenen mit Harz geleimten Papieren ausgeführt wurden.

Probe I ist ein Schreibpapier aus reinen Lumpen.

Probe II ist ein Schreibpapier aus 75 Proc. Lumpen, 25 Proc. gebleichtem Sulfitstoff.

Probe III ist ein Schreibpapier aus 40 Proc. Lumpen, 60 Proc. gebleichtem Sulfitstoff.

Probe IV, V und VI sind Packpapiere aus ungebleichtem Sulfitstoff.

Die Proben IV bis VI sind aus demselben Stoff hergestellt und nur im Quadratmetergewicht verschieden (IV = 170 g, V = 90 g, VI = 55 g).

Sämmtliche Papiere wurden von Zeit zu Zeit einer Festigkeitsprüfung unterworfen, um eine etwaige Veränderung der Werthe für Reisslänge und Bruchdehnung festzustellen; aufbewahrt wurden die Proben in einem Actenschrank unter Lichtabschluss. Die Mittelwerthe der gewonnenen Versuchsergebnisse sind nachstehend zusammengestellt; es wurden

jedesmal 5 Streifen aus der Längsrichtung und 5 Streifen aus der Querrichtung des Papiers untersucht:

Zusammenstellung der Mittelwerthe I bis III.

Datum der Prüfung	Probe I Reisslänge km	Probe I Dehnung Proc.	Probe II Reisslänge km	Probe II Dehnung Proc.	Probe III Reisslänge km	Probe III Dehnung Proc.
1. April 1887	5,03	3,7	4,75	3,3	4,87	3,2
19. October 1887	4,63	3,7	4,51	2,9	4,90	2,7
9. März 1888	4,85	3,3	4,62	2,9	4,83	2,6
22. Juni 1888	4,52	3,7	4,87	2,7	5,14	2,7
18. September 1888	4,83	3,5	4,84	2,8	4,94	3,0
26. September 1889	5,00	3,5	5,08	3,0	5,10	2,9
14. März 1890	4,85	3,8	5,12	3,3	4,74	3,0
1. December 1894	4,95	3,9	4,94	2,8	5,06	2,8

Ueberblickt man diese Mittelwerthe, so wird man nur verhältnissmässig geringe Unterschiede in den Werthen für Reisslänge und Dehnung bei den verschiedenen Prüfungen beobachten können; von einer gesetzmässigen Aenderung der einen oder anderen Eigenschaft ist nichts zu bemerken. — Die Unterschiede in den einzelnen Werthen sind nicht grösser als man sie etwa bei 8 verschiedenen an einem Tage mit demselben Papier ausgeführten Prüfungen erhalten würde, eine Folge der unvermeidlichen Ungleichmässigkeit des Papierblattes selbst. Man kann also wohl für den vorliegenden Fall ohne Bedenken aussprechen, dass sich die unter Zusatz von Cellulose hergestellten Proben II und III nach 7jährigem Lagern nicht ungünstiger verhalten als die aus reinen Lumpen hergestellte Probe I.

Zusammenstellung der Mittelwerthe IV bis VI.

Datum der Prüfung	Probe IV Reisslänge km	Probe IV Dehnung Proc.	Probe V Reisslänge km	Probe V Dehnung Proc.	Probe VI Reisslänge km	Probe VI Dehnung Proc.
3. October 1888	4,95	3,7	5,43	3,1	5,37	2,3
21. März 1890	5,17	3,7	5,49	3,0	5,68	2,1
3. Januar 1891	5,24	3,3	5,55	2,7	5,80	2,0
30. Januar 1895	5,38	3,1	5,26	2,7	5,89	2,0

Bei diesen Mittelwerthen ist eine gewisse Gesetzmässigkeit in der Aenderung der Werthe für Reisslänge und Bruchdehnung nicht zu verkennen; die Dehnung hat im Grossen und Ganzen während des Lagerns abgenommen, während die Reisslänge gewachsen ist. (Vgl. Papierzg. 1895, 2450.)

Papierprüfung. Widerstand gegen das Zerknittern (Papierzg. 1895, 1147). — Festigkeit und Dehnung von Papier untersuchte R. Lenz (Papierzg. 1895, 1706 und 1934). — Bestimmung von Papierfasern ist nach P. Klemm (das. S. 759) schwierig.

Reagens auf Holzschliff. J. B. Höhn (Papierzg. 1895, 2350) empfiehlt hierfür Valeriansäure; nach andern Mittheilungen (das. S. 2513) ist dieselbe ganz unbrauchbar.

Löschpapierprüfung besprechen O. Winkler (Papierzg. 1895, 184) und W. Herzberg (das. S. 983).

Chromtinte bespricht Knapp (Dingl. 296, 188). — Tinte und Tintenprüfung, Zusammenstellung von G. Wisbar (Papierzg. 1895, 2931).

Neue Bücher.

L. David: Rathgeber für Anfänger im Photographiren. (Halle, W. Knapp.) Pr. 1,50 Mk.

Das kleine Heft ist als praktisch zu empfehlen.

J. M. Eder: Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik für das Jahr 1895. (Halle, W. Knapp.) Pr. 8 Mk.

Auch der vorliegende Band der Jahrbücher ist gut und reichhaltig.

E. Knecht, Ch. Rawson und R. Löwenthal: Handbuch der Färberei der Gespinnstfasern. (Berlin, W. & S. Löwenthal.) Pr. 22 Mk.

Das bereits lobend erwähnte Handbuch liegt nunmehr fertig vor. Es bietet eine gute Darstellung der Bleicherei und Färberei der losen Fasern, Garne und Gewebe. Zum Schluss folgt eine recht brauchbare Anleitung zur Untersuchung der Farbstoffe, Faserstoffe und sonstiger Waaren für Färbereien. Das Buch gehört zu den besten der überhaupt vorliegenden Färbereiwerke.

A. Miethe: Lehrbuch der praktischen Photographie. (Halle, W. Knapp.)

Die vorliegende 1. Lieferung des Buches verspricht Gutes.

IX. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Gewerbe.

Fette und Schmiermittel.

Talgschmelzapparat von O. Hentschel (D. R. P. Nr. 77 143) ist heizbar, mit rotirender, mit Rührarmen oder Filterrohren versehener Welle. — Ofen zum Ausschmelzen von Fett u. dergl. von H. Dignef (D. R. P. Nr. 81 554; vgl. Z. angew. 1895, 557).

Fettextractionsapparat von J. Kaleczok (D. R. P. Nr. 81 560) hat eine spiralförmige Verdampfschale von halbkreisförmigem Querschnitt und einen sie überdeckenden, das ebenfalls spiralförmige Rohr für die Zuleitung des Lösungsmittels aufnehmenden Ablaufschirm.

Filtrirvorrichtung für Oel mit einer Anzahl übereinander angeordneter Filterflächen von J. Tong und J. R. Wood (D. R. P. Nr. 83 907) ist dadurch gekennzeichnet, dass sämmtliche oder einige der Filterflächen von Fussrinnen umgeben und von Glocken überdeckt sind, welche letzteren in die Rinnen tauchend das Oel zwingen, zunächst abwärts und dann aufwärts sich zu bewegen und dabei die gröberen Verunreinigungen in den Rinnen abzusetzen.

Oelfilter. P. Wider (D. R. P. Nr. 80 812) empfiehlt ein Filter zum Reinigen von Oelen und Fetten, bei welchem das Gut zum oftmaligen Durchlaufen bez. Berühren des Filtertuches dadurch genöthigt wird, dass das Tuch über ein treppenförmiges Gestell, dessen Stufen sich in der Verticalprojection zum Theil überdecken, gelegt und durch Stäbe in die Zwischenräume der Stufen hineingezogen ist, so dass es eine Zickzackform annimmt.

Oelfilter von E. Brückner (D. R. P. Nr. 82 295) ist mit starkem Dochtfilter versehen.

Zur Reinigung von Oelen und Fetten wollen F. B. Aspinall, R. W. Hoar und G. H. Wise (D. R. P. Nr. 80 935) die Oele oder Fette leitend machen und dann einen elektrischen Strom hindurchschicken. Ist z. B. Baumwollsamenöl oder Olivenöl zu behandeln, so theilt man einen Behälter durch ein Diaphragma in zwei Theile. In jeden Theil des Behälters bringt man eine Elektrode, wobei an der positiven Seite vorzugsweise eine Kohlenelektrode und an der negativen Seite

eine Kupferelektrode benutzt wird. Die Elektroden werden mit einer Gleichstrommaschine verbunden, deren Spannung nicht weniger als 6 Volt beträgt. Die Kohlenelektrode an der positiven Seite taucht in eine Kochsalzlösung von 8° Tw. Das Oel wird am besten dadurch leitend gemacht, dass man es mit einer gleichen Menge Salzlösung von derselben Stärke vermengt; mit diesem Gemenge von Oel und der Salzlösung wird der Theil des Behälters gefüllt, der die Kupferelektrode enthält. Das Diaphragma ist porös und gestattet dem Strom den Durchgang, hält aber das Oel in dem einen Theil des Behälters zurück. Eine Trennung des Oeles von der Salzlösung wird durch beständiges und kräftiges Rühren vermieden, das am besten durch ein mechanisches Rührwerk bewerkstelligt wird. — Beim Durchgang des Stromes wird Aetzalkali und Wasserstoff gebildet; diese wirken auf das Oel, während es mit Salzlösung innig vermengt ist. Hierbei sollen die Verunreinigungen des Oeles rasch aus diesem in die Salzlösung übergehen. Es werden von Zeit zu Zeit Proben genommen, und wenn man die Operation für beendigt hält, zieht man das Oel ab und lässt es absitzen. Es kann auch von Zeit zu Zeit das schmutzige Salzwasser abgezogen und durch reines ersetzt werden. Für gewöhnlich ist die Anwendung von Wärme nicht empfehlenswerth, wenn aber das Oel schwer zu reinigen ist, so kann man es erwärmen, doch sollte eine Temperatur von etwa 80° nicht überschritten werden. Nach diesem Verfahren wird Oel mit weit geringeren Verlusten gereinigt, als nach den gegenwärtig gebräuchlichen. — In einzelnen Fällen verwendet man statt Salzlösung durch Zusatz von Schwefelsäure stark angesäuertes Wasser und elektrolysirt, während die Mischung, wie beschrieben, durch Rühren aufrechterhalten wird. Manchmal wird das Oel weiter gereinigt, indem man es mit einer Aetznatronlösung bei einer Temperatur von etwa 70° wäscht. Das Verfahren soll auch mit Vortheil bei vielen anderen Oelen benutzt werden, beispielsweise Rüböl, Cocosnussöl, Nussöl, Ricinusöl und anderen Oelen und Fetten.

Zur Reinigung von Oel, besonders von Baumwollsamenöl, empfiehlt F. Boulton (D. R. P. Nr. 82 734) Kochsalz und Natronlauge. Zur Ausführung des Verfahrens ist ein Behälter erforderlich, der die doppelte Menge des zu reinigenden Oeles aufzunehmen vermag und behufs guten mechanischen Rührens mit Rührschaufeln ausgestattet ist. Ueber dem Oelbehälter befinden sich noch Behälter für Salzwasser und Aetzlauge, ferner Röhren zur Einführung von warmem und kaltem Wasser in den Oelbehälter, der auch mit einem Dampfmantel versehen ist, so dass der Inhalt nach Bedarf erwärmt werden kann. Am Boden des Behälters befindet sich ein Ablasshahn. Das rohe Oel wird mit einer Temperatur von etwa 27° in den Oelbehälter gebracht, das Rührwerk in Bewegung gesetzt und eine Lösung von Kochsalz in Wasser von etwa 10° Twaddle zugesetzt, wobei man etwa 360 *l* auf 1 t benutzt. Das Salzwasser wird mit dem Oel innig vermengt und das Rühren so lange fortgesetzt, bis eine innige Mischung erzielt ist. Es wird dann unter fortgesetztem Rühren Aetznatronlauge zugesetzt, und zwar von einer Stärke von

22° Twaddle und einer Temperatur von etwa 27°. Das Oel kann nach der Behandlung und gründlichem Waschen vom mechanisch beigemengten Wasser getrennt werden, indem man es auf 70° erwärmt. Wird das Verfahren gut ausgeführt, so findet keine Verseifung des Oeles statt und es bildet sich kein Schleim. Schliesslich kann das Oel in gewöhnlicher Weise völlig geklärt werden und ist dann als „Olivenöl“ marktfertig.

Fettgehalt der Palmkerne nach H. Nördlinger (Z. angew. 1895, 19). Die Früchte der Oelpalme, Elais guinensis oder melanococca, liefern gleich den Oliven zwei verschiedene Fette, nämlich Palmöl (entsprechend dem Olivenöl), das Fett der äusseren Umhüllung, des Fruchtfleisches, und das Palmkernöl (dem Olivenkernöl entsprechend), das Fett der inneren Samenkerne. Bestimmungen des Fettgehaltes zahlreicher Proben ergaben:

Palmkerne der Ausfuhrhäfen		Mittlerer Fettgehalt Proc.		Durchschnittlicher Fettgehalt der Palmkerne Proc.
Sierra Leone mit Banana,	Britische Besitzung	48,6	Sierra Leone-Küste	47,5
Insel Sherbro	„ „	46,7		
Liberia	Negerrepubl. Liberia	49,4	Pfeffer-Küste	49,5
Grand Bassa	„ „	50,2		
Half Jack	Französ. Besitzung	50,8	Zahn-Küste	50,8
Apollonia	Britische Besitzung	47,2	Gold-Küste	48,7
Dixcove	„ „	48,4		
Cape-Coast-Castle	„ „	50,2		
Winnebah	„ „	46,1		
Quitta	„ „	48,4	Sclaven-Küste	49,9
Togo-Gebiet	Deutsche Besitzung	52,1		
Togo-Gebiet	Französ. Besitzung	49,3		
Lagos	Britische Besitzung	50,4	Benin-Bucht	50,3
Benin	„ „	49,8		
Niger	„ „	50,5	Niger-Mündungen	51,2
Brass	„ „	52,5		
Calabar	„ „	50,9		
Bonny	„ „	51,0		
Opobo	„ „	52,3		
Kamerun	Deutsche Besitzung	49,0	Kamerun-Gebiet	49,0
Congo	Freistaat	47,4	Congo-Mündungen	47,4
Loanda	Portug. Besitzungen	50,9	Angola	50,9

Zur Herstellung von Kunstthran verwendet man nach H. Heller (Chem. Rev. 1895, Nr. 28) wesentlich Harzstocköl. Dasselbe soll den Eigenschaften des zu erzeugenden Thranes entsprechend sehr dickflüssig sein und möglichst wenig Geruch und Schein besitzen. Je heller und klarer das Stocköl ist, desto besser eignet es sich zur Thranfabrikation. Ein trübes und dadurch auch dunkleres Harzöl ist weit weniger geeignet. Das Blauöl ist für die Erzeugung des Löwenthranes noch wichtiger, als die des Harzöles. Der überaus penetrante Geruch und die starke Fluorescenz besonders der galizischen Blauöle sind in der Regel so schwer zu entfernen bez. zu verdecken, dass hier gewöhnlich schon die Grundbedingungen für die schlechte Beschaffenheit des End-

productes gegeben sind. Belangloser sind Salpetersäure und Melasse, mit denen nahezu alle Löwenthrane hergestellt werden, und zwar wird ein Gemisch von 2 Th. Harzöl mit 1 Th. Blauöl (Mengenverhältnisse etwas wechselnd je nach der gewünschten Viscosität) bereitet. Zu diesem Gemisch wird nun eine ziemlich concentrirte Salpetersäure hinzugefügt, welche wahrscheinlich durch die mit den Kohlenwasserstoffen des Harzöles gebildeten Nitroverbindungen das Gemisch entscheint, ferner dasselbe zum Theil desodorisirt und dunkel macht. 1,5 bis 2 Proc. Salpetersäure genügen, entscheinen und desodorisiren so gut, als dies bei diesen Rohstoffen möglich ist. Besonders der Harzölgeruch verschwindet nicht ganz, was aber nicht von grosser Bedeutung ist, da er dann im fertigen Producte sogar etwas thranähnliches an sich hat. Der Zusatz von 2 bis 4 Proc. Melasse hilft sowohl der Farbe als besonders dem Verdecken des Geruches nach. Während des ganzen Processes hält man die Temperatur im Kessel (offener Kessel mit directer Feuerung) auf etwa 60 bis 80°. Sobald das Product das gewünschte Aussehen hat, lässt man es noch 1 bis 2 Tage absitzen, um es völlig zu klären.

Selbsterwärmung fetter Oele untersuchte R. Kissling (Z. angew. 1895, 44), — M. Alsberg (J. Chemical 1895, 947) die Selbstentzündung gefetteter Baumwolle.

Rostschützendes Schmiermittel von H. Nördlinger (D. R. P. Nr. 85 413) soll besonders dazu dienen, in Druckwasser gelöst oder vertheilt, die von dem Druckwasser betriebenen Maschinen vor Rost und Reibung zu schützen. Zu diesem Zweck macht man Phenole durch Lösen in oder Mischen mit Alkalien in bekannter Weise wasserlöslich und löst in der so entstandenen Flüssigkeit Ricinusöl auf, bez. zieht damit Ricinussamen, Ricinusrückstände, Ricinustrub u. s. w. aus. Wendet man eine geringe Menge Wasser an, so löst sich die bestimmte Menge Ricinusöl klar in der Flüssigkeit, und diese Flüssigkeit hat die Fähigkeit, mehr Ricinusöl, bis zu 100 Proc., in Lösung aufzunehmen. Vermehrt man die Wassermenge, so geht die Lösung in eine Suspension über, zum wenigsten theilweise; in jedem Fall bleibt aber das Ricinusöl in einer gleichmässigen Vertheilung in der Flüssigkeit vorhanden. Als zweckmässiges Mischungsverhältniss für die Herstellung einer die grösste Menge von Ricinusöl enthaltenden Flüssigkeit verwendet man 27 Th. Phenol, 2,5 Th. Alkali, 6 Th. Wasser und 64,5 Th. Ricinusöl. Für den Fall, dass man diese Mischung oder Lösung, die u. U. unter geringer Erwärmung hergestellt ist, mit Wasser verdünnen will, ist es wichtig, dass man sie in das Wasser giesst und nicht umgekehrt verfährt. Ausserdem ist die Lösung auch als Schmiermittel und Rostschutzmittel für trocken stehende Maschinentheile, sowie als Anstrich zu benutzen und kann zu diesem Zweck mit anderen Anstrich- und Schutzmitteln, wie z. B. Wasserglas, weiter gemischt werden.

Verhalten fetter Schmieröle gegen Metalle. Nach E. Donath (Dingl. 294, Sonderabdr.) lässt sich annehmen, dass die corrodirenden Eigenschaften der fetten Oele gegenüber den Metallen nicht

unmittelbar und ausschliesslich von ihrem Gehalte an freien Fettsäuren abhängig sind, wie bisher angenommen wurde, diese sind nur das prädisponirende Agens, und es ist ausserdem von nicht unbedeutendem Einfluss, ob die geschmierten Metallflächen mehr oder minder mit dem atmosphärischen Sauerstoff in Berührung kommen und ob durch Condensation oder durch sonstige Zufälle Wasser in die angewendeten Schmiermittel hineingelangte; letzteres ist aber zufolge der Construction einiger Schmiervorrichtungen thatsächlich der Fall.

Einwirkung der Mineralschmieröle auf Metalle. Nach Versuchen von S. Aisinmann (Z. angew. 1895, 313) wirken die Oele mit einem abnorm hohen Säuregehalt (0,785 Proc.) bei gewöhnlicher Temperatur auf Eisen, Blei, Kupfer, Messing, Tombak und Neusilber nicht ein. Bei 50 und 100° werden Eisen, Kupfer und Blei etwas angegriffen, während die übrigen auch bei diesen Temperaturen fast unangegriffen bleiben.

Vergleichende Schmieröluntersuchungen bespricht eingehend D. Holde (M. Vers. 1895, Ergänzh. 1). Dieselben sprechen zu Gunsten einer thunlichst ausgiebigen Verwendung von Mineralschmierölen. Um die Zersetzlichkeit der Schmieröle mit Wasserdampf und die Wirkung der freigemachten Fettsäuren auf Eisen festzustellen, wurden von dem zu prüfenden Oel 8 bis 10 g in eine Achatschale gebracht und 1 Stunde in einem Autoclaven der Einwirkung gespannten Wasserdampfes ausgesetzt. Die Schale ruhte im Autoclaven auf einem kupfernen Dreifuss und wurde mit einem Kupferblech lose bedeckt, so dass der Wasserdampf bequem hinzutreten konnte, jedoch vom Deckel herabtropfendes flüssiges Wasser von dem Innern der Schale möglichst abgehalten wurde. Nachdem der Dampf eine Stunde auf das Fett eingewirkt hatte, wurde der Säuregehalt des letzteren bestimmt. Einige Versuche bei 1 Atm. Druck wurden durch Erhitzen des Fettes im geschlossenen Glasrohr mit Wasser bei 100° ausgeführt. Um das Angriffsvermögen der Oele auf Cylindermetall bei Einwirkung des gespannten Dampfes zu bestimmen, wurde eine etwas grössere nicht abgewogene Menge Oel (etwa 20 bis 30 g) in der gleichen Weise, wie soeben beschrieben, in den Autoclaven gebracht und eine quadratische, blank geschmirgelte Gusseisenplatte von 30 mm Breite und 4 mm Höhe in das Oel gelegt. Nach je 2-, 4- und 6stündiger Erhitzung der Platte mit dem Oel im Autoclaven wurden die Platten mit Fliesspapier und dann mit Aether gereinigt. Wo ein erheblicher Angriff der Platten stattgefunden hatte, liess sich schon mit Fliesspapier viel schwarze flockige Substanz von der Oberfläche abnehmen; durch Wägung der gereinigten Platten wurden die Veränderungen bezw. Zerstörungen der Platten festgestellt. Gleichzeitig wurde noch in einem Theil des mit der Platte in Berührung gewesenen Oeles der Säuregehalt bestimmt, sofern die Farbe des zurückgebliebenen Oeles noch diese Bestimmung gestattete. Rüböl 4 z. B. hatte das Eisen derartig nach 6stündiger Einwirkung bei 10 Atm. angegriffen, dass sich sehr viele dunkle Eisenverbindungen im Oel aufgeschlämmt hatten. Bei

Angriffsvermögen von Oelen auf Gusseisen unter Einwirkung von auf 10 Atm. gespanntem Wasserdampf.

	Art des Oeles	—	Gewichtsveränderungen der Gussplatten mg Erhitzungsdauer Stunden			Säuregehalt Proc. berechnet als Oelsäure	
			2	4	6	Ursprüngliches Oel	mit Dampf und Gusseisen 6 Stunden erhitztes Oel
1	Schottisches leichtflüssiges Mineralöl	—	— 3	— 3	— 4	0,05	0,06
2	Schwerflüssiges undurchsichtiges braunschwarzes Mineralöl	—	— 4	— 4	— 4	1,42	1,42
3	Rohes Rüböl	Mittel	0	— 5	— 41 nach 8 Stunden — 137	0,85	37
4	Raffinirtes Rüböl	—	— 15	— 66	— 205	1,34	nicht bestimmbar
5	Raffinirtes Rüböl	—	— 0,9 — 8,1	(— 12,5) — 49	(— 118)	0,35	—
6	Talg	Mittel	0	— 21	— 168	1,57	71 nach 4 Stdn. 39 Proc., nach 2 Std. 10 Proc.
7	2 Th. dunkles Mineralöl und 1 Th. raffinirtes Rüböl	Mittel	— 3	— 8	— 14	1,44	11,8

längerem Stehen des so behandelten Oeles wurde dieses eine dunkelgrüngelbe, schmalzartig feste Masse, in welcher die erwähnten festen schwarzen Theilchen sich zu Boden gesetzt hatten. Das Erstarren des Oeles ist auf den ausserordentlich grossen Gehalt an Fettsäuren zurückzuführen, welche sich bei der Behandlung des Oeles mit gespanntem Dampf gebildet hatten. Auch das 6 Stunden auf 10 Atm. erhitzte Oel 5 wurde beim Stehen schmalzartig.

Schmierölprüfungen. Nach D. Holde (M. Vers. 1895, 266) wird es sich empfehlen, die Prüfung mit folgenden Proben des ursprünglichen Oeles vorzunehmen (zu zahlenmässiger Vergleichung der Consistenz, wie dies z. B. bei Eisenbahnschmierölen erwünscht ist, wird man sich hierbei der U-Röhrchenprobe bedienen und dieselbe der Einheitlichkeit wegen überhaupt bei solchen Mineralölen allgemein anwenden, deren Werth von dem möglichst tief liegenden Gefriervermögen abhängt): 1. Zwei Proben des ursprünglichen Oeles ohne weitere Behandlung von verschiedenen Stellen, am besten von oben und unten, aus der Probeflasche entnommen. — 2. Eine Probe des etwa 15 Minuten auf 48 bis

53° erhitzten Oeles ist gleichzeitig mit den beiden ersten Proben zu prüfen. — 3. Falls die Prüfung unter 2. nicht bereits ein ungenügendes Fliessvermögen des Oeles ergeben hat, ist von der unter 2. geprüften Probe nach deren Erwärmung im U-Rohr auf Zimmerwärme nochmals ein Gefrierversuch bei der vorgeschriebenen Versuchswärme vorzunehmen. Bedingung ist nun, dass das Oel, nach 1., 2. und etwa auch nach 3. geprüft, das vorgeschriebene Fliessvermögen zeigt. Dagegen ist das Oel als ungenügend zu bezeichnen, wenn es in irgend einem der gewählten Prüfungsstadien ein unzureichendes Fliessvermögen zeigt. — Versuche über den Einfluss eines Gehaltes an Wasser auf das Gefriervermögen von Mineralölen ergaben, dass die Gegenwart von Wasser kein leichteres Erstarren der Oele herbeizuführen braucht.

Erstarrungsvermögen des Rüböles. Versuche von D. Holde und A. Ruhemann (M. Vers. 1895, 287) ergaben, dass fast alle Rüböle bei langer Abkühlung auf 0° erstarren.

Qualitativer Nachweis unverseifbarer Oele in fetten Oelen ist nach Holde (M. Vers. 1895, 170) bei einem Gehalt von 1 Proc. Mineralöl fast durchweg noch ausführbar. Für Harzöl ist die Grenze 12 Proc., für Braunkohlentheer 3 Proc. 3 bis 4 Tropfen des zu untersuchenden Oeles wurden 1 Minute lang mit alkoholischer Kalilösung (hergestellt durch Aufkochen eines erbsengrossen Stückes Kalihydrat in etwa 5 cc absolutem Alkohol) im Probirglas gekocht. Dann wurden allmählich 0,5 bis 15 cc Wasser zugefügt. Es musste sorgfältigst beobachtet werden, um eine vorübergehende Trübung nicht zu übersehen.

Harzgehalt und Verharzungsfähigkeit der Mineralschmieröle bespricht eingehend D. Holde (M. Vers. 1895, 174). Wenn man die dunklen in 6 mm weiter Schicht völlig undurchsichtigen Mineralschmieröle mit einem Gemisch von Alkohol und Aether (3 Th. Alkohol auf 4 Th. Aether) schüttelt, so geben sie sofort oder in ganz kurzer Zeit, im Gegensatz zu den in Alkoholäther löslichen hellen Oelen, braunschwarze, sich an die Wandungen des Probegläschens anlegende Niederschläge. Eine nähere Untersuchung dieser Niederschläge ergab, dass sie im Wesentlichen aus einem Gemisch der in Residuen vorkommenden, in Benzin unlöslichen Asphaltstoffe und leichter schmelzbaren Peche bestehen. Letztere Stoffe bilden die Hauptmenge der fraglichen Niederschläge. Am vollkommensten lassen sich diese Peche abscheiden, wenn man den Gehalt an Alkohol in der Alkoholäthermischung bis auf 4 Th. Alkohol gegenüber 3 Th. Aether steigert. Innerhalb der Mischungsverhältnisse des Alkoholäthergemisches (3 Th. Alkohol auf 4 Th. Aether und 3 Th. Aether auf 4 Th. Alkohol) waren die mit den entsprechenden Alkoholäthermischungen erhaltenen Pechniederschläge um so leichter schmelzbar, je mehr Alkohol das angewandte Alkoholäthergemisch enthielt. Behandelte man die dunklen Oele blos mit Aether, so wurden bei mehreren Oelen, wie dies schon früher an einigen Beispielen gezeigt wurde, geringe Niederschläge von hoch schmelzbarem Asphalt erhalten,

also erst der Alkoholzusatz bewirkt die Abscheidung der Hauptpech- und Asphaltmenge. Die fraglichen Asphalt- und Pechstoffe kommen meistens gelöst in den Oelen vor, doch können sie auch in einzelnen Fällen in suspendirtem Zustande auftreten. In viel Alkoholäther sind sie etwas löslich, dieser Umstand ist bei ihrer quantitativen Abscheidung zu beachten. In Benzol sind sie sämmtlich, wie dies früher für die reinen Asphalte gezeigt wurde, klar löslich; dieses Lösungsmittel ist daher sehr geeignet, die gefällten Pechstoffe von fremden mechanischen Verunreinigungen der Oele zu trennen. Die durch Alkoholäther von Pech und Asphalt befreiten Oele waren wie die dunklen Destillatöle von schön blutrother bis braunrother Farbe, grünlichem Schein und in 6 mm dicker Schicht noch klar durchscheinend. In dünner Schicht liessen die entpechten Oele niemals feste Theilchen erkennen. — Zur vergleichenden quantitativen Bestimmung des Pechgehaltes wurden 1 bis 2 cc Oel in einem getheilten Gläschen mit 20 bis 40 cc Aetheralkohol (4 : 3) in eine Stöpselflasche gespült. Nach gehörigem Durchschütteln wird letztere 1 bis 2 Tage der Ruhe überlassen. Das benutzte Messgefäss, an dessen Wandungen häufig Pechreste haften, wird inzwischen aufbewahrt. Alsdann wird die Lösung des Oeles durch ein kleines Faltenfilter von 8 bis 10 cm Durchmesser gegossen. Flaschen- und Filterinhalt werden nun mit Alkoholäther so lange nachgespült, bis eine Probe des Filtrats höchstens einen bei Zimmerwärme klebrigen, aber nicht mehr öligen Rückstand hinterlässt. Wenn sich in der abfiltrirten Lösung nach 1tägigem Stehen noch ein merklicher Niederschlag absetzt, so wird dieser nochmals mit dem Hauptniederschlage zusammen filtrirt und ausgewaschen. Der gesammte in der Schüttelflasche, im Messgefäss und auf dem Filter verbliebene Pechniederschlag wird in möglichst wenig heissem Benzol gelöst, in eine tarirte Schale gebracht und hier durch Erhitzen auf dem Wasserbade und Trocknen im Luftbade bei etwa 100° vom Benzol befreit. — Je höher der Asphaltgehalt der Oele ist, um so grösser ist auch gewöhnlich der Gehalt an in Benzin löslichem Pech, wie sich bei den deutschen Oelen zeigt. Fällt man die in Benzin löslichen Peche durch Alkoholäther aus dem ursprünglichen Oel und nicht aus dem von Asphalt durch Benzin befreiten Oel, so fällt der in Benzin unlösliche Asphalt fast vollständig mit aus. Die aus der Alkoholätherlösung alsdann gewonnenen Oele sind in leicht siedendem Benzin meist klar löslich oder setzen in dieser Lösung nur ganz geringe Mengen flockigen Bodensatz ab. Ein dem Rohöl von Wietze ähnliches Rohöl von Hänigsen besass 2,05 Proc. in Benzin unlösliche Asphaltstoffe. Das von diesen Stoffen befreite Oel gab mit Alkoholäther einen sehr harten, erst gegen 100° erweichenden Pechniederschlag von 12,6 Proc., bezogen auf das ursprüngliche Oel. Dieser Niederschlag gab, aus Benzollösung abgedampft, einen glänzenden schönen Lack und konnte durch fractionirtes Lösen in Alkoholäther getrennt werden in 9 Proc. eines fast asphaltartigen und 3,6 Proc. eines weicheren, rothbraunen, fadenziehenden, in der Wärme öligen Niederschlages. Ganz ähnlich verhielt sich das Rohöl von

Wietze. Sowohl die in Benzin unlöslichen Stoffe, als auch das durch Alkoholäther aus dem von Asphalt befreiten Oel ausgefällte harte Pech zeigten ein höheres specifisches Gewicht als 1,0, während die weichen, in viel Alkoholäther löslichen Peche dieser Oele ein zwischen 0,94 und 0,97 liegendes specifisches Gewicht zeigten.

Art des Oeles	Durchsicht in 6 mm dicker Schicht	Spec. Gewicht bei 20°	Procentgehalt an in Alkoholäther (4:3) unlöslichem Pech	Procentgehalt an in Benzin (bis 35° siedend) unlöslichem Asphalt
Russisches Mineralmaschinenöl (Destillat)	roth durchscheinend	0,904	0,16	—
Russisches Eisenbahnöl	undurchsichtig	0,914	4,65	—
Russisches Waggonöl	dgl.	0,909	5,6	—
Russisches Waggonöl	dgl.	0,904	2,37	—
Russisches Eisenbahnöl	dgl.	0,906	5,6	0,80
Oelheimer dickflüssiges Schmieröl	dgl.	0,926	10,3	2,07
Sehr dickflüssiges Rohpetroleum von Wietze	dgl.	0,942	15,4	—

Die durch Alkoholäther von Pech und Asphalt befreiten Rohöle zeigten wie die entpechten Mineralschmieröle ein ganz verändertes Aussehen gegenüber den ursprünglichen tiefbraunschwarzen Oelen. Sie waren in 5 mm dicker Schicht durchsichtig, im durchfallenden Licht braunroth, im auffallenden Licht schön grün gefärbt; in dünner Schicht liessen sich keinerlei feste Bestandtheile erkennen. Das durch Alkoholäther (4:3) von Pech befreite russische Mineralschmieröl war in 6 mm breiter Schicht mit blutrother Farbe klar durchscheinend; liess man die Lösung dieses Oeles in der genannten Aetheralkoholmischung offen stehen, so schied sich allmählich in Folge Verdunstung von Aether am Boden tiefbraunes Oel aus, während die darüber stehende Flüssigkeit klar und heller als vorher aussah. Nach dem Verjagen des Alkoholäthers hinterliess letztere, sorgfältig vom Boden abgegossene Lösung ein in 10 mm dicker Schicht mit tiefblutrother Farbe klar durchsichtiges Oel. Auch bei anderen dunklen Oelen konnten durch Verstärkung der Alkoholmenge in den alkoholisch-ätherischen Lösungen hellere Oele gewonnen werden, so dass durch fractionirte Lösung in Alkoholäthermischungen die dunklen Oele zwecks weiterer Untersuchung in einzelne Gruppen von Bestandtheilen zu zerlegen sind. Bei den russischen Mineralölen, wie überhaupt bei allen bedingungsgemässen Eisenbahnölen, war die Consistenz der in Benzin löslichen, durch Alkoholäther fällbaren Peche bei Zimmerwärme weichparaffin- bis wachsartig; sie schmolzen durchweg schon bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade. Bei einem dieser Peche wurde ein ausserordentlich empfindliches elektrisches Verhalten bemerkt, wenn das Pech in dünne spiralig gedrehte Streifen geschnitten wurde. —

Von den eigentlichen Harzen, welche entweder gänzlich oder zum mehr oder weniger grossen Theil aus Säuren bestehen, unterscheiden sich die fraglichen Asphalte und Peche durch ihre neutrale Reaction, von Colophonium, dem Hauptvertreter der eigentlichen Harze, ausserdem durch ihre Unlöslichkeit in 70proc. Alkohol. Die aus hannoverschen Roherdölen abgeschiedenen Asphalte und Peche sind bereits durch ihr hohes specifisches Gewicht und ihre hohe Schmelzbarkeit (über 100 oder nahe bei 100°) als typische Asphalte charakterisirt. Sowohl die Rohöle wie die darin enthaltenen Peche und das von ihnen abgeschiedene Oel waren schwefel- und stickstoffhaltig. — Die qualitative Vorprüfung des russischen Oeles ergab die Anwesenheit von Stickstoff und Schwefelspuren. Ersterer wurde auch im Pechniederschlage deutlich nachgewiesen. Die hierauf vorgenommene quantitative Schwefelbestimmung im ursprünglichen Oel ergab einen negativen Ausfall oder die Anwesenheit von Spuren Schwefel. Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab Gegenwart von 0,5 Proc. im ursprünglichen Oel und 0,6 Proc. in dem mit Alkoholäther (4:3) ausgefällten Gemenge von Pech und Asphalt. Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Aschenbestimmungen lieferten die umstehenden Ergebnisse. — Darnach bestehen die Asphalt- und Pechstoffe in dem russischen Mineralschmieröl im Wesentlichen aus sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen, in denen noch wenig Stickstoff vorkommt. Je leichter sie schmelzbar sind, d. h. um so mehr sie sich in physikalischer Hinsicht dem Oele nähern, um so mehr nähern sie sich auch hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, d. h. dem Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, den sauerstoffhaltigen, flüssigen Theilen des Oeles. Die mit alkoholärmerer Alkoholäthermischung (3:4) ausgefällten Peche stehen hinsichtlich ihres Wasserstoff- und Sauerstoffgehaltes zwischen den harten, durch Benzin fällbaren Asphaltstoffen und den weicheren, durch Alkoholäther (4:3) fällbaren Pechen. Das specifische Gewicht des in Benzin unlöslichen Asphaltes lag zwischen 0,943 und 0,977, entsprechend seiner nicht sehr hoch (unter 100°) liegenden Schmelzbarkeit.

Aus russischem Mineralschmieröl 5		Proc. Kohlenstoff Mittel	Proc. Wasserstoff Mittel	Proc. Asche (rothbraunes Eisenoxyd) Mittel
In Benzin unlöslicher Asphalt	Fällung 1	84,44	10,74	1,35
	„ 2			
In Benzin lösliches, durch Alkoholäther ausfällbares Pech	gefällt durch Alkoholäther (3:4)	84,19	12,06	—
	gefällt durch Alkoholäther (4:3)	85,73	12,29	0,33
Ursprüngliches Oel (heiss mit Chlorcalcium filtrirt)		86,23	12,70	0
Mit Alkohol entharztes Oel	Alkoholäther (3:4)	86,13	12,72	0
	Alkoholäther (4:3)	86,54	12,66	0

Auch bei den aus Wietzer und Hänigsener Rohölen gefällten harten und weichen Pechen dürfte sich, nach specifischen Gewichten und Färbungen zu urtheilen, die chemische Zusammensetzung bei leichterer Schmelzbarkeit und Löslichkeit der Peche in Alkoholäther derjenigen der höchstsiedenden flüssigen Theile des Oeles nähern. Die Ansicht Aisinmann's, dass der Harzgehalt der Mineralöle nur sehr gering sein kann, weil der Sauerstoffgehalt der Mineralöle nur gering ist, erscheint nach obigen Analysendaten nicht stichhaltig. In dem Oele 5 repräsentirt ein Gehalt von 5 Proc. Pechharz erst einen Gehalt von 0,1 Proc. Sauerstoff, auf das ursprüngliche Oel bezogen. Consistenzbestimmungen mit pechhaltigen und entpechten Oelen ergaben, dass der Asphalt- und Pechgehalt eine Verdickung der Oele bewirkt. Bei den deutschen Oelen ist in dem hohen Asphalt- und Pechgehalt eine Hauptursache für das leichte Erstarren dieser Oele zu erblicken. — Die Auskochung von Oelen mit 70proc. Alkohol zum Nachweis von Colophonium in Schmierölen wurde auch bei Prüfung der Mineralschmieröle von der Versuchsanstalt als qualitative Vorprobe zum Harznachweis hinzugezogen. Soweit durch die Probe, wie es deren ursprünglicher Zweck war, nur das in 70proc. Alkohol lösliche Colophonium oder ein anderes der bis dahin bekannten eigentlichen Harze nachgewiesen werden soll, wird dieselbe bei säurefreien Oelen überflüssig, da das Colophonium gänzlich, die übrigen eigentlichen Harze zum mehr oder weniger grossen Theil aus säureartigen Körpern bestehen und Oele mit einem Gehalt jener Harzkörper daher zum Theil sauer reagiren müssen. Untersuchungen der alkoholischen Extracte einer grossen Reihe von Mineralschmierölen ergaben nun, dass auch unverfälschte Mineralöle bisweilen in 70proc. Alkohol lösliche harzartige Stoffe enthalten können, deren Menge bis zu 3,5 Proc. festgestellt wurde. In ihrem chemischen Charakter nähern sich einige von diesen schon äusserlich dem Colophonium ähnlichen Körpern dem Colophonium durch ihre saure Reaction und Fähigkeit, schäumende Seifen zu bilden, andere dagegen sind von neutraler Reaction. In Benzol sind sie sämmtlich, wie die Asphalt- und Pechharze, leicht löslich, ebenso lösen sie sich in Alkoholäther. In Petroläther sind einige der fraglichen Harze völlig, andere nur zum Theil löslich; letztere bilden nach dem Schütteln mit dem Lösungsmittel gelblichweisse bis braungelbe flockige Niederschläge. Die Lösungen in Benzol, Aether u. s. w. hinterlassen nach dem Verdunsten des Lösungsmittels mehr oder weniger harte lackartige Rückstände. Man kann demnach bei Vorhandensein von in 70proc. Alkohol löslichen Harzen nicht immer auf einen künstlichen Harzzusatz schliessen, auch in rohen Erdölen z. B. wurden jene Harzkörper aufgefunden. Die Extraction der Oele mit 70proc. Alkohol gestattet zunächst noch nicht die Erzielung genauer quantitativer Angaben der Harzmengen, sondern nur die Gewinnung annähernder Vergleichszahlen, da einerseits in einigen Fällen, selbst nach sechsmaliger Extraction der Oele mit der vierfachen Menge Alkohol, noch merkliche Mengen Harz extrahirt wurden, andererseits aber auch öfter nicht unmerkliche Mengen

Oel bei der wiederholten Extraction der Oele mitgelöst werden. — Zur Prüfung, wie weit der Harzgehalt der Mineralöle eine Verharzung der letzteren veranlassen kann, wurden destillirte harzfreie und harzhaltige helle Oele von den verschiedenen Consistenzstufen und dunkle pech- und asphalthaltige Rückstände, auch solche, welche durch Alkoholäther (4 : 3) von Pech und Asphalt thunlichst befreit waren, untersucht. Bei den gewöhnlichen hellen Mineralschmierölen, wie solche in säurefreiem oder nahezu säurefreiem Zustande zu Spinnereimaschinen, Dampfmaschinen, Gasmotoren, Compressormaschinen u. s. w. hergestellt werden, war weder bei Zimmerwärme nach viele Monate langem Stehen, noch bei 50° nach 200- bis 300stündigem Erhitzen oder bei 100° nach 120stündigem Erhitzen in dünner Schicht Verharzen bemerkt worden. Dagegen zeigten sämmtliche Oele bei 50 und 100° eine derartig starke Verflüchtigung, dass nach mehr oder weniger langem Erhitzen, etwa den Destillationsgraden der Oele entsprechend, bei 50° nach 90- bis 300stündigem Erhitzen und bei 100° nach 35- bis 120stündigem Erhitzen höchstens Spuren eines öligen Hauches auf den Platten zurückblieben. Im Gegensatz zu den hellen Oelen zeigten die dunklen residuenhaltigen Oele bei 50° ein merkliches Dickerwerden, zum Theil schwaches Klebrigwerden nach längerem Erhitzen, verursacht durch ein gleichfalls bemerkbares starkes Entweichen der leichter flüchtigen Theile und Anreicherung der Pech- und Asphaltstoffe; ein ausgesprochenes Festwerden der Proben war indessen noch nach 300stündiger Erhitzung bei sonst bedingungsgemässen Oelen nicht zu bemerken. Bei 100° war bei mehreren der dunklen Proben nach 300stündiger Erhitzung starkes Klebrigwerden oder völliges Eintrocknen zu bemerken, doch zeigte sich hier vereinzelt auch die bemerkenswerthe Erscheinung, dass die lange Zeit erhitzten, bei Zimmerwärme eingetrocknet erscheinenden Proben bei schwachem Erwärmen ölig wurden. Diese Veränderung der Consistenz ist auf die leichte Schmelzbarkeit der betreffenden in dem Oel zurückgebliebenen Pechtheile zurückzuführen. (Vgl. Z. angew. 1896, 183.)

Der Reinheitsgrad der handelsüblichen pflanzlichen und thierischen Schmieröle. Holde (M. Vers. 1895, 1) benutzt bei flüssigen fetten Oelen zur Hübl'schen Jodadditionsmethode einen Ueberschuss von 75 Proc., berechnet auf die angewendete Jodmenge bei 2stündiger Einwirkung der Lösung. Er sucht hierdurch am zweckmässigsten den gegen diese Methode erhobenen Einwänden zu begegnen. — Bei Bestimmung der Verseifungszahl empfiehlt er nach dem Vorgange von G. de Negri und G. Fabris die Anwendung des sog. Alkaliblau von Meister Lucius & Brüning als Indicator. — Der Brechungscoëfficient schwankt beim Knochenöl zwischen 1,4672 und 1,4707. Die durch Kochen von 0,65 cc Oel mit 5 cc alkoholischer Kalilauge (33 g KOH im Liter 90proc. Alkohol) erhaltene Seifenlösung ist bei 18 bis 20° völlig klar. Häufig macht sich das Knochenöl in anderen Oelen schon durch den Geruch bemerkbar. Der Brechungscoëfficient von Olivenöl ist 1,4696 bis 1,4711. Die Seifenlösung ist bei

Art des Oeles	Jodzahl	Verseifungszahl	Spec. Gew. bei 20°	Erstarrungsvermögen
Knochenöle u. -Fette	59 bis 81,7 Kammfett 86,5	191 bis 203	0,9100 bis 0,9115	schwankt
Olivenöl	80 bis 85	189 bis 195	0,9127	—5° bis —9°
Ricinusöl	82 bis 83	183	—	—
Erdnussöl	87 bis 101	192 bis 196	0,9130 bis 0,9155	0°
Rüböl	98 bis 104	171 bis 179 meist 175	0,9100 bis 0,9117	0° bis 3°
Sesamöl	106 bis 109	191 bis 199	0,9155 bis 0,9175	—3° bis —5°
Cottonöl	110 bis (115)	193 bis 198	0,9185 bis 0,9193	0°
Mohnöl	139 bis 143	—	0,9205	unter —15°
Thrane	132 bis 133	187 bis 194	0,918 bis 0,920	0° bis —5°
Sonnenblumenöl . .	134	193	0,9202	—12° bis —17°
Hanföl	175 bis 176	194	0,9260 bis 0,9305	unter —15°
Leinöl	171 bis 180	191 bis 193	0,9275	unter —15°
Sog. flüssige Wachse	—	117	0,8769	schon über 0°

Normale reine Oele aus zuverlässigen Bezugsquellen.

Bezeichnung	Jodzahl	Verseifungszahl	Freie Säure berechnet als	
			SO_4	Oelsäure
Spanisches Baumöl	84	—	1,44	10,29
Galipoli-Olivenöl	81	193	0,49	3,45
Oleum Olivarum viride	81	—	3,89	27,42
Mogador-Baumöl	85	194	2,31	16,29
Galipoli-Olivenöl	83	193	0,54	3,77
Oleum Olivarum provin., extraf., Nizza	81	195	0,33	2,29
Oleum Olivarum Proc. Bari, extraf. . .	83	—	0,16	1,13
Ricinusöl	82,5	—	0,25	1,76
Oleum Ricini Italic. albiss.	82	183	0,31	2,15
Arachisöl	87	192	0,17	1,20
Erdnussöl, sec. Pressung	—	—	1,83	12,90
Erdnussöl	94	196	0,95	6,70
Normalrüböl	103	171	0,04	0,28
Inländ. Hanföl	176	194	2,55	18,0
Leinöl	171	193	0,16	1,13
Sonnenblumenöl, in der Versuchsanstalt gepresst	134	193	0,62	4,4
Kammfettöl	86,5	195	0,37	2,61
Spermacetiöl	—	117	0,27	1,90

18 bis 20° klar. Solche Oele, welche von Natur wenig Arachinsäure enthalten, und solche mit 15 Proc. Erdnussöl geben bei 18° nach einigem Stehen flockige Niederschläge. Zum Nachweis der Arachinsäure wird die Seifenlösung auf 3,8 cc eingedampft und dann mit absolutem Alkohol auf 5,65 cc aufgefüllt. Der Brechungscoëfficient von Rüböl ist 1,4722 bis 1,4735. Die Seifenlösung bildet bei 20° eine feste strahlige, weisse

bis gelbliche Masse. Durch 5 bis 8 Stunden langes Abkühlen lassen die Rüböle sich schon bei 0° in einen völlig starren Zustand überführen.

Specköl und Walfischthran untersucht von H. Schweitzer und E. Lungwitz (J. Chemical. 1895, 129). Es gibt im Handel sehr verschieden gute Speckköle. Die besseren können leicht auf pflanzliche Oele geprüft werden, die weniger guten nicht. Die Probe mit Silbernitrat lässt sich z. B. bei den feineren Sorten sehr gut anwenden. Die Probe mit Phosphormolybdänsäure ist auch anwendbar. Das spec. Gew. soll nicht unter 0,913 und nicht über 0,919 bei 15,5° sein. Die Jodzahl wechselt wie beim echten Schweineschmalz, steht aber in Beziehung zum Erstarrungspunkt. (Vgl. Z. angew. 1895, 29 u. 245.)

Zur Bestimmung von Harzöl in Mineralöl empfiehlt J. Klimont (Chem. Rev. 1895 Nr. 10) die Bestimmung der Bromaufnahme, bezogen auf Therebethen (mit Soda gewaschenes Terpentinöl, Fraction 168 bis 170°).

Kritische Lösungstemperaturen stellte L. Crismer (Bull. Assoc. 1895, 145) als neue Constanten zur Analyse von Fetten und anderen Stoffen fest. Sein Verfahren besteht darin, dass er in einem Röhrchen einige Tropfen des zu untersuchenden Oeles oder Fettes mit der ein- bis zweifachen Menge Alkohol übergiesst. Das Röhrchen wird, an einem empfindlichen Thermometer befestigt, in Schwefelsäure getaucht, die schnell erhitzt wird. Wenn der Trennungsmeniscus eine gerade Linie bildet, schüttelt man um und lässt nun unter Beobachtung der Temperatur erkalten. Sobald die Mischung nach vorhergehender Trübung sich trennt, liest man die Temperatur ab. (Vgl. Z. angew. 1896, 27.)

Untersuchung der Lederfette bespricht W. Schmitz-Dumont (Dingl. 296, 210), besonders die Bestimmung des Wassers, der Asche, der in Petroläther unlöslichen organischen Substanz (Nichtfett, bestehend aus Thier- bez. Pflanzenfaser, Leim, Eiweissstoffen und anderen Verunreinigungen), der unverseifbaren Fettbestandtheile, des Cholesterins, der Oxyfettsäuren, der Säure-, Jod- und Verseifungszahl, und der Schmelzpunkte von Fett und Fettsäuren. Die Untersuchung verschiedener Pflanzenfette ergab z. B.: siehe Tabelle S. 1056.

Nachweis und Bestimmung von Metallen in fetten Oelen. Hat man nach H. Fresenius und A. Schattenfroh (Z. anal. 1895, 381) nicht nur ein Metall zu berücksichtigen, sondern handelt es sich darum, überhaupt anorganische Basen nachzuweisen, so dürften sich hierzu besonders zwei Methoden eignen, die Veraschung und das Schütteln mit Salpetersäure, ersteres für die qualitative, letzteres für die quantitative Bestimmung der Metalle; im speciellen Fall wird man auch nach einer der anderen Methoden, z. B. auf Blei durch Schütteln mit Schwefelsäure, prüfen. Die Trennung der einzelnen Metalle erfolgt dann nach den allgemeinen Vorschriften der analytischen Chemie.

Maumené's Prüfung von Oelen. H. D. Richmond (Anal. 20, 58) benutzt dazu ein Calorimeter, welches er sich in der Weise herstellt, dass er ein kleines, hohes Becherglas vermittels

	Consistenz	Wasser	Unverseifbares Fett	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Schmelzpunkt	
							des Fettes °	der Fettsäuren °
Kokosöl von Cochin .	hart	0,21	—	8,4	232	9,3	25	24,5
Kokosöl von Ceylon .	desgl.	0,05	—	9,6	253	9,4	25	25
Palmöl von Lagos .	hart, grieselig	0,71	—	26,6	190	26,6	30 bis 32	49
Palmöl von Popotogo	weich, grieselig	0,21	—	48,1	202	61,6	28 bis 30	48 bis 49
Cottonöl, gebleicht .	ölig	—	—	0,2	196	108,4	—	36,5
Leinöl von Asow . .	desgl.	0,01	1,01 fest	1,0	190	172,1	—	15 bis 24,5

eines Korkringes in ein etwas grösseres Becherglas bringt, welches in einem mit Baumwolle ausgefütterten Zinngefässe steht. Der Wärmewerth dieses Apparates wird durch einen besonderen Versuch bestimmt. — In den Grenzen von 92 bis 100 Proc. ist die Zunahme der Temperatur direct proportional der Stärke der angewandten Schwefelsäure. — Die Mischung von 25 g Oel und 5 cc Schwefelsäure hat eine Wärmecapacität gleich der von 20 g Wasser. (Z. angew. 1895, 300.)

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Absorption von Brom durch Fette geschieht nach O. Hehner (Anal. 20, 49) in folgender Weise: In ein gewogenes Fläschchen werden 1 bis 3 g des zu untersuchenden Fettes gebracht und in einigen cc reinen Chloroforms gelöst. Dann fügt man tropfenweise Brom im Ueberschusse hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade und vertreibt das überschüssige Brom vollständig durch nochmaliges Abdunsten mit etwas Chloroform. Schliesslich erwärmt man im Trockenschranke bei 125° bis zum constanten Gewicht, wozu in der Regel einige Stunden erforderlich sind. Multiplicirt man die erhaltenen Bromzahlen mit 1,587, so erhält man die entsprechenden Jodzahlen, welche in den meisten Fällen ziemlich gut mit den nach dem Hübl'schen Verfahren gewonnenen Jodzahlen übereinstimmen und nur dann grössere Abweichungen zeigen, wenn die untersuchten Oele sauerstoffreich sind.

Jodadditionsverfahren. J. Ephraim (Z. angew. 1895, 255) empfiehlt hierfür Jodmonochlorid.

Fettuntersuchungen mit dem Refractometer von Zeiss. Nach H. Beckurts und H. Heiler (Arch. Pharm. 233, 423) beträgt die Aenderung der Ablenkung für reines Butterfett für 1° Temperaturerhöhung 0,54 bis 0,58 Scalentheile. Von 17 Butterproben zeigten nur 2 Proben eine Differenz von 0,52 Scalentheilen. Die Differenz war um so grösser, je höher die Reichardt-Meissl'sche Zahl war.

(Vgl. Z. angew. 1895, 612.) Die bei der Untersuchung des Olivenöls und einiger seiner Verfälschungen beobachtete Ablenkung und gefundenen Jodzahlen zeigen einen gewissen Parallelismus der Refraction mit dem Jodadditionsvermögen, indem die Refraction mit dem Jodadditionsvermögen steigt. Es wurden gefunden:

	Refraction bei 25°	Jodzahl
Olivenöl	62	83
Mandelöl	64,8	98
Pfirsichkernöl . . .	66,1	99,5
Aprikosenkernöl . .	65.6	100,1
Erdnussöl	66,5	101
Baumwollensamenöl .	67,8	103
Sesamöl	69	106
Mohnöl	72	133
Sonnenblumensamenöl	72,2	134

Zur Bestimmung der Verseifungs- und Reichardt-Meissl'schen Zahlen empfiehlt R. Henriques (Z. angew. 1895, 721) die kalte Verseifung. Die Probe wird in einem Kolben mit 25 cc Petroläther übergossen und nachdem Lösung eingetreten ist, mit 25 cc alkoholischer Normal-Natronlauge versetzt. Alsbald beginnt die Verseifung, welche sich in vielen Fällen durch die rasch auftretende Ausscheidung von Natronsalzen kenntlich macht und oft schon nach wenigen Stunden beendet ist. Zur Sicherheit lässt man aber die Analyse zweckmässig über Nacht, bei den schwer verseifbaren Wollfetten und Waschen 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die weitere Verarbeitung ist die gewöhnliche: Zurücktitriren des Alkaliüberschusses mit wässeriger Halbnormal-Salzsäure, unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator.

Zur Bestimmung der Zähflüssigkeit von Schmiermitteln u. dgl. empfiehlt G. Lunge (Z. angew. 1895, *189) eine Abänderung des Theerprüfers (J. 1894, 577).

Zur Reinigung von Wollfett will R. Hutchison (D. R. P. Nr. 77 831) Harz und Alkalilösung zusetzen. Die Behandlung geschieht in der Weise, dass das Wollfett in einen grossen Behälter gebracht und auf je 9 Th. desselben so viel von der mit Harz versetzten Alkalilösung genommen wird, als 1 Th. Harz entspricht. Die Lösung wird mit einer reichlichen Menge Wasser versetzt, in welchem Kochsalz gelöst ist, das sämmtliche Fettstoffe in ungelöstem Zustande erhält. Das Gemisch wird gekocht und zweckmässig durch ein Dampfgebläse in Bewegung erhalten. Nachdem das gekochte Gemisch einige Stunden absetzen gelassen wurde, wird das Wasser abgelassen; es enthält dann den grössten Theil der Unreinigkeiten, welche der Masse einen starken, unangenehmen Geruch verleihen. Das zurückbleibende Fett wird zur Entfernung aller löslichen Verunreinigungen wiederholt mit frischem Salzwasser gewaschen und das anhängende Salzwasser sorgfältig entfernt. Die dem Fett anhaftende geringe Seifenmenge wird durch salzfreies Wasser ausgewaschen. Bei der weiteren Behandlung wird zur Verseifung freier Fettsäuren reines Wasser und Alkali hinzugesetzt, das Gemisch gekocht und mit so viel

reinem Wasser versetzt, als zur Lösung der gebildeten Seife nothwendig ist. Das „Lanichol“ steigt langsam an die Oberfläche dieser Seifenlösung und kann leicht abgeschieden werden, während das abgezogene Seifenwasser durch Behandlung mit Salz eine gute Seifenmasse liefert.

Reinigung von Wollfett geschieht nach W. Busse (D.R.P. Nr. 79 131) mittels Essigester. Das freie Fettsäuren enthaltende Wollfett wird zunächst mit derjenigen Menge einer concentrirten wässerigen Lösung von Alkali oder von Alkalicarbonat, welche ausreicht, um die vorhandene Säure zu binden, unter Umrühren bei 70 bis 80° geschmolzen. Das so erhaltene Gemisch von Fett und Seife wird sodann mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser und der doppelten Menge Essigäther bei einer Temperatur von etwa 60° stark durchgeschüttelt. Hierbei löst der Essigäther das Fett, während das Wasser die Seife aufnimmt. Die Seifenlösung lässt man abfliessen, die zurückbleibende essigätherische Fettlösung wäscht man zweimal mit einer verdünnten wässerigen Alkalicarbonatlösung bei 60° aus, um die letzten Spuren freier Säure zu entfernen, sodann viermal in der gleichen Weise mit Wasser, um alles Alkalicarbonat fortzunehmen. Beim Abdestilliren des Essigäthers erhält man ein vollkommen neutrales Wollfett.

Wollfett. Nach M. Ekenberg und L. Monten (D. R. P. Nr. 81 552) werden aus Wollfett drei in ihren Eigenschaften verschiedene Fette hergestellt, indem man das geschmolzene Fett in Formen bis auf 35° langsam abkühlen lässt, so dass es dünne Kuchen bildet, welche dann bei 30 bis 35° entweder der Behandlung in Wannpressen ausgesetzt oder im Luftbade bei der erwähnten Temperatur centrifugirt werden. Dabei fliesst der noch schmelzflüssige Theil des Fettes ab. Wird derselbe Process bei 40 bis 45° wiederholt, so wird ein weiterer Theil des Wollfettes abgeschieden. Die somit erhaltenen Fettkörper sind: Cholain, ein bei 25 bis 29° schmelzendes Fett; Cholepalmin, ein bei 37 bis 38° schmelzendes Fett; Cholecerin, welches den Pressrückstand bildet, nachdem das Cholepalmin ausgepresst worden ist, ist ein wachsähnlicher, hell gelbgrüner bis weisser Fettkörper vom Schmp. 49 bis 55°. — Gewöhnliches Wollfett enthält alle genannten Fettkörper und ausserdem Cholesterin, wovon der Haupttheil bei dem soeben erwähnten Verfahren im Cholecerin zurückbleibt. — Das Cholecerin ist von derselben Constistenz wie Wachs und kann als Wachssurrogat verwendet werden, das Cholepalmin gibt bei der Verseifung Fettsäuren und eignet sich zur Benutzung bei der Kerzenfabrikation oder bei der Seifenbereitung, und Cholain ist ein gutes constistentes Maschinenfett. — Die Herstellung der drei Fettkörper kann dadurch erleichtert werden, dass das Wollfett mit einem Fettlösungsmittel oder Gemischen davon versetzt wird. Der Zusatz von Fettlösungsmitteln oder Gemischen davon hat nicht den Zweck der fractionirten Lösung, sondern es soll dadurch die auf Grund der verschiedenen Schmelztemperaturen erfolgende Abscheidung der im Wollfett befindlichen krystallisirbaren Fettkörper erleichtert werden. Diese Mittel werden deshalb nur in geringer Menge

und nicht bis zur völligen Lösung des Wollfettes gebraucht. Die weitere Behandlung des Wollfettes ist der schon früher beschriebenen vollständig gleich, d. h. dasselbe wird der Schmelzung, der Abkühlung und der fractionirten Pressung unterworfen. Als Fettlösungsmittel können in diesem Fall sowohl flüchtige, z. B. Kohlenwasserstoffe, als auch nicht flüchtige Fettlösungsmittel, z. B. fette Oele und Fettsäuren, verwendet werden.

Wollfettuntersuchung. Auf die Mittheilungen von H. Kupffender (Ph. Zg. 1895, 69), — P. Lohmann (das. S. 121), — Medicus (das. S. 527), und J. Lifschütz (das. S. 643 und 684; Ber. deutsch. 1895, 3133) sei verwiesen.

Untersuchung von Wollfett bespricht sehr ausführlich W. Herbig (Dingl. 297, Sonderabdr.). Nach der Verseifung am Rückflusskühler enthält der unverseifbare Bestandtheil nach den jetzigen Erfahrungen freies Cholesterin $C_{26}H_{43}OH$, Cerylalkohol $C_{27}H_{53}OH$, Cerotinsäurecholesterin- und Cerylester $C_{26}H_{53}COOC_{26}H_{43}$ und $C_{26}H_{53}COOC_{27}H_{53}$, vielleicht auch noch Palmitin-, Stearin- und Oelsäureester dieser Alkohole: $C_{15}H_{31}COOC_{26}H_{53}$. $C_{15}H_{31}COOC_{27}H_{53}$ u. s. w. Nach der Verseifung unter Druck besteht das Unverseifbare aber nur aus $C_{26}H_{53}OH$ und $C_{27}H_{53}OH$. (Vgl. Z. angew. 1896, 185.)

Chlorgehalt in Adeps lanae versuchten Holde und Ruhemann (M. Vers. 1895, 175) nachzuweisen. Das vielumstrittene Vorkommen von Chlor in Adeps lanae aus der Norddeutschen Wollkämmerei veranlasste dieselben zu einer gründlichen Untersuchung, wobei sich herausstellte, dass das bis dahin von einigen Analytikern gefundene Chlor wohl hauptsächlich auf den Chlorgehalt des zur Analyse verwandten Kalisalpeters zurückzuführen ist. Der als chemisch rein verkaufte Kalisalpeter enthält fast immer etwas Chlor, welches sich erst nach heftigem Glühen nachweisen lässt. Nur ein einziges Mal konnte aus 2,2 g Fett ein Chlorsilberniederschlag von 0,0019 g gesammelt werden. Adeps lanae ist also als chlorfrei anzusehen.

Fettsäuren, Seife, Glycerin.

Ueberhitzer für die Destillation von Fettsäuren. E. Urbach und V. Slama (D. R. P. Nr. 79 956) haben das Verfahren des Pat. 58 919 dahin geändert, dass die Dampfleitungsrohre nicht direct in die Kammern eingelassen sind, sondern dass die Hohlräume dieser einzelnen, den Dampf durchleitenden Kammern ausserdem concentrische Schlangenrohre besitzen, in welchen das Destillirgut durchströmt. (Z. angew. 1895, *301.)

Destillirapparat für Fettsäure, Kohlenwasserstoffe u. dgl. von E. Urbach und V. Slama (D. R. P. Nr. 78 678) besteht aus dem unteren Cylinder *E* (Fig. 173 und 174 S. 1060) und dem oberen Kegel *F*. Letzterer enthält eine Reihe über einander gestellter Teller *i*, die „Aufkocher“ benannt werden sollen und gleich hoch sind, während ihre Breite von unten nach oben zu abnimmt. Ein gemeinschaftliches Rohr *j*,

zwischen dessen Flantschen sie festgehalten werden, mündet in den obersten Teller und dient zum Zuleiten der zu destillirenden Flüssigkeiten aus einem Ueberhitzer. Im Obertheil dieser Teller sind runde, in sich geschlossene Rohre k angebracht, welche durch Knie l_1 mit dem Dampf-

Fig. 173.

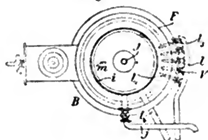
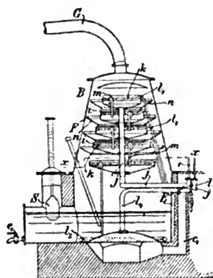


Fig. 174.



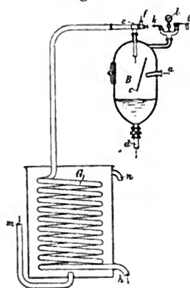
rohr l in Verbindung stehen und mit zur Mitte zielenden Oeffnungen versehen sind. Ausserdem ist in jedem Teller ein Uebersteigknie m eingehängt, welches die Verbindung zwischen zwei über einander liegenden Tellern herstellt. An dem Kegel F sind Streifbleche n angebracht, welche das schmutzige, condensirte Destillationsgut in die darunter liegenden Teller zurückführen. Durch das Rohr l werden überhitzte Dämpfe in den Dampfvertheiler V getrieben, von wo sie je nach Bedarf durch Ventile l_3 in die Rohre k und Aufkocher i oder in den Körper E eingelassen werden. Im Rohre l ist ein Thermometer I angebracht, welches den Wärmegrad des überhitzten Dampfes anzeigt. Das Destillirgut wird in einem mit dem Destillirapparat verbundenen Ueberhitzer hochgradig erhitzt und steigt durch Rohr j in den höchsten Aufkocher i, wo es sich ausgiesst und ihn füllt. Sobald die Flüssigkeit eine bestimmte Höhe erreicht hat, fliesst sie durch die Uebersteigrohre m in das untere Gefäss i, füllt es abermals u. s. w., bis alle Gefässe i durch Rohre m und schliesslich auch der untere Körper E gefüllt sind. Ein Schwimmer S zeigt die Höhe der Füllung an. Nachdem durch Oeffnen der Ventile l_3 der überhitzte Dampf in die Aufkocher durch die Oeffnungen in den Rohren k eingelassen worden ist, fängt die Destillation an. Dabei wird unter dem Körper E geheizt, oder es werden die Rauchgase von einem Ueberhitzer durch den Kanal c_1 zugeführt. Dabei kann die Temperatur des Körpers E höher sein als die des zufliessenden Destillirgutes. In diesen Körper E gelangen die Flüssigkeiten, welche ihren Weg durch die Aufkocher bereits zurückgelegt haben, und bestehen demnach blos noch aus schweren Rückständen, die abermals aufgekocht und schliesslich durch den Hahn e_1 abgelassen werden. — In diese Rückstände wird ausserdem noch überhitzter Dampf durch Rohr l_4 eingelassen, der durch Oeffnungen des kreisrunden Rohres l_5 in die Flüssigkeit einströmt und sie aufkocht, um etwa mitgerissene Fettsäuren abermals zu verflüchtigen. Da unten im Theil E die höchste Temperatur herrscht, so sind auch die

Aufkocher allmählich nach unten einer um so höheren Temperatur unterworfen, je näher sie dem Körper *E* liegen. Man ist dadurch in der Lage, das Destillirgut je nach seinen Eigenschaften entweder gleich oben oder erst beim Herabfliessen in den unteren Aufkocher zu verflüchtigen, so dass der leichter flüchtige Theil gleich oben, der schwerer flüchtige dagegen erst unten destillirt.

Tellercondensationsapparat für Fettsäuren nach E. Urbach und V. Slama (D. R. P. Nr. 81482; Z. angew. 1895, *396).

Ausblasen von Druckkesseln zum Spalten von Fetten nach F. A. Friccius-Grobien (D. R. P. Nr. 80636). Beim Spalten der Fette mittels Autoclaven ist mit dem Ausblasen des Inhaltes nach erfolgter Spaltung der grosse Uebelstand verbunden, dass die von der ausgeblasenen Masse mitgerissenen übelriechenden Dämpfe in der Fabrik, besonders aber für die Nachbarschaft, sehr unangenehm und lästig sind. Das vorliegende Ausblaseverfahren soll diesen Uebelstand vollkommen beseitigen. Durch den Eintrittsstutzen *a* (Fig. 175) tritt die fertige Masse aus dem Autoclaven in das geschlossene Gefäss *B*, dessen innere Spannung eine wesentlich geringere ist als die im Autoclaven herrschende. Durch diese Druckverminderung und gleichzeitig durch den Stoss der mit grosser Heftigkeit ausströmenden Masse gegen die im Gefäss *B* angebrachte Fläche *c*, die durchlöchert sein kann, trennen sich die Dämpfe von der übrigen Masse und füllen den oberen Theil des Gefässes *B*. Während nun die von den übelriechenden Dämpfen befreite Masse durch den am Boden des Gefässes befindlichen Ausflusshahn *d* abfliesst, werden die Dämpfe durch einen kräftigen Dampfstrahlsauger *e*, dessen Dampfeintritt bei *f* ist, abgesaugt und in einer in Wasser liegenden Kühlschlange *G* zugleich mit dem Dampf des Strahlapparates verdichtet und niedergeschlagen und treten bei *h* als ebenfalls geruchlose Flüssigkeit aus. Zu bemerken ist noch, dass die Masse in dem Gefäss *B* nicht ruht, sondern ununterbrochen durchfliesst, und dass während dieses Durchfliessens die Trennung der Dämpfe von der übrigen Masse stattfindet; dementsprechend ist auch die Grösse des Gefässes *B* zu bemessen, und es sind die Hähne für den Ein- und Austritt der Masse und das Ventil für den Strahlapparat so einzustellen, dass der Austritt der Masse bei *d* mit der gewünschten, vortheilhaftesten Geschwindigkeit erfolgt, etwa unter 1 Atm. Spannung im Gefäss *B*. *i* ist ein Sicherheitsventil, um einer etwaigen zu hohen, vom Autoclaven herrührenden Spannung vorzubeugen; *k* ist ein Luftventil zur Verhütung eines etwaigen, durch den Strahlapparat erzeugten äusseren Ueberdruckes; ein Manometer *l* lässt

Fig. 175.



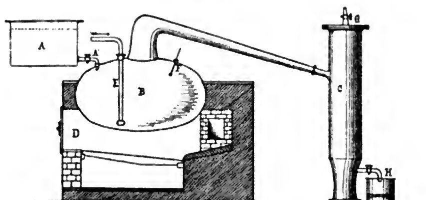
die Spannung im Gefäss *B* erkennen. *m* ist das Zuflussrohr, *n* das Ueberlaufrohr des Kühlwassers für die Kühlschlange *G*.

Zur Nutzbarmachung der Rückstände der Fettdestillation werden dieselben nach A. Motard & Cp. (D. R. P. Nr. 81 729) mit 4 bis 12 Proc. Schwefelsäure oder Salpetersäure bei 240 bis 250° oxydirt und stellen dann einen gummiartigen Körper („Motard's Pechgummi") dar, welcher je nach der Menge des Oxydationsmittels heiss mehr oder weniger zähflüssig und kalt fest und zähe ist und im Gemisch mit Sand als Anstrich für Dachflächen benutzt werden soll.

Stearinindustrie. Nach B. Lach (Chem. Rev. 1895, Nr. 17) wird die Wasserverseifung vielfach angewandt. Bei der bewährten Einrichtung von Herrenhut soll die innige Mischung auf dem Princip der Injectoren beruhen, dass das Fett aus dem Apparat angesaugt und wieder in den Apparat gepresst wird. Besonders wurde der Verarbeitung von Knochenfett mittels dieses Apparates Vorschub geleistet, indem mehrere Knochenfettfabriken selbstständig ihr Product auf Fettsäure und Glycerin verarbeiten und so leichteren Absatz zu besseren Preisen finden. — Bei der Destillation hatte man bisher versucht, durch möglichst günstige Destillationsblasenverhältnisse erhöhte Production, höhere Ausbeute und schönere Producte zu erhalten, und demzufolge wurden flache ovale Blasen angewandt, die Fettsäuren vorgewärmt und bei möglichst niederer Temperatur destillirt. Aber schon früher hatte L. Hugues nach dem Grundsatze gearbeitet: Verstärkte Destillation durch höhere Temperatur schadet der Fettsäure verhältnissmässig wenig, weil dadurch die Fettsäuretheilchen nur kürzere Zeit mit den heissen Kesselwänden in Berührung kommen, als wenn dieselben bei niederer Temperatur längere Zeit in dem heissen Kessel bleiben und dadurch Gelegenheit zur Zersetzung finden. Diese Destillation erforderte eine Kühlvorrichtung, mittels welcher es ermöglicht war, grössere überdestillirte Massen schnell zu condensiren. In der That hat nun Hugues eine neue Condensation eingeführt, die auf dem Princip beruht, dass in die übersteigenden Dämpfe Wasserstaub eingepresst wird. Hatte man früher in 24 Stunden bestenfalls 20 hk Fettsäure destillirt, so erlaubt der Apparat von Hugues eine Production von 100 hk in derselben Zeit, wodurch grosse Ersparniss an Kohle und Arbeit erzielt wird, insbesondere da dieser Apparat deshalb eine continuirliche Destillation erlaubt, weil über einer Feuerung und Dampfüberhitzung zwei Blasen liegen, die durch einen Condensator gekühlt werden, derart, dass, wenn eine Blase im Betrieb ist, die zweite ausgeblasen werden kann und wieder gefüllt wird, ohne dass eine Unterbrechung der Feuerung stattfände. — L. Mayer hat nun die beste Blasenform mit der besten Condensation vereinigt, die auf demselben Princip, wie jene Hugues' beruht und in der schönen Form, die das Atelier Morave jeune in Paris seinen Apparaten zu geben weiss, die höchste Stufe der Vollkommenheit jetzt existirender Destillationsapparate darstellt. Schematisch zeigt Fig. 176 den Apparat. — In Frankreich

wurden Ausweise über die Gestehungskosten von Saponifications- und Destillations-Stearin für das 1. Quartal 1891 vorgelegt.

Fig. 176.



A = Fettsäure-Reservoir; A' = Zulauf; B = Blase; C = Kühler; E = Ueberhitzer; F = Thermometer; G = Wasser zur Kühlung; H = Auslauf zum Separateur; D = Feuerung.

Diesem Ausweise (Corps gras 1895, 336) ist Folgendes zu entnehmen:

Arbeitsmethode		Saponification	Destillation
Mittlerer Preis für		Talg 61,80 Frcs.	50 Proc. Talg 61,80 Frcs. 50 „ Palmöl 62,50 „
Aus 100 k Fettstoff:	Stearin . .	47 Proc.	60 Proc.
„ „ „	Elaïn . . .	46 „	29 „
„ „ „	Glycerin . .	9 „	7 „
Verkaufspreis für 100 k für	Elaïn . .	Netto 56,75 Frcs.	Netto 48,45 Frcs.
	Glycerin .	„ 63,15 „	„ 63,15 „
Fabrikationsspesen für 100 k Fettstoff		12,— „	13,— „

Hieraus rechnen sich die Gestehungskosten für

	Saponificatstearin	und Destillatstearin
Fettstoff	61,80 Frcs.	62,15 Frcs.
Fabrikationsspesen .	+ 12.—	+ 13.—
Ab Elaïn und Glycerin	31,78	18,37

Sonach kosten

100 k Saponificatstearin 89,40 Frcs.
100 „ Destillatstearin 94,46 „

Nach ferneren Mittheilungen desselben (Chemzg. 1895, 451) arbeiten nach dem Magnesiumverfahren neuerdings einige französische, österreichische und englische Firmen, indem sie bei 2,5 Proc. Magnesiazusatz und 10 Atm. Druck sehr befriedigende Resultate erlangen. Bei der Verseifung mit Kalk und nachheriger Zersetzung mit Schwefelsäure erhält man als werthloses Nebenproduct nur Gyps, der noch dazu trotz sorg-

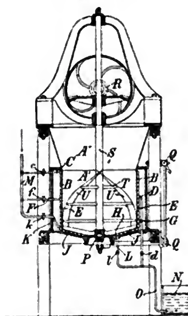
fältigsten Auswaschens immer noch Antheile von Fettsäure hartnäckig zurückhält. Bei der Verseifung mit Magnesia fällt dieser Uebelstand nun weg, indem man bei der Zersetzung mit Schwefelsäure eine Lösung von Magnesiumsulfat erhält, die sich von den Fettsäuren glatt scheidet und beim Verdampfen verkäufliches Bittersalz gibt. Ausserdem erhält man dabei sehr reine Glycerine.

Kerzenfabrikation bespricht L. Weinstein (Z. angew. 1895, 331). — Kerzengiessmaschine von L. J. Baptiste (D. R. P. Nr. 79 950).

Constitutionsbeziehungen zwischen Ricinölsäure- und Oelsäureabkömmlingen bespricht O. Behrend (Ber. deutsch. 1895, 2248).

Zur Herstellung harter, trockener Seife empfiehlt H. J. Kratzenberg (D. R. P. Nr. 78 751) gut polirte Nickel- oder Kupferkessel. Der untere Theil A' des Kessels (Fig. 177) ist mit einem kupfernen Heizschlangenrohr umgeben, wobei die, die obere Hälfte des Cylinders A' umgebende Dampfheizschlange B einen besonderen Dampfeintritt C mit Dampfaustritt D besitzt, und die, die untere Hälfte des Cylinders A' umgebende Heizschlange E ebenfalls mit Dampfeintritt F und Dampfaustritt G ausgestattet ist; der nach der Mitte zu abfallende Boden H des Kessels wird durch eine Heizschlange I mit Dampfeintritt K und Dampfaustritt L geheizt. Die Dampfeintritte $C\ F\ K$ sind durch Hähne $c\ f\ k$ an- und abstellbar, in Verbindung mit einer Hauptdampfzuleitung M, während Dampfaustritt G sich an den durch Hahn d an- und abstellbaren Dampfaustritt D anschliesst; letzterer vereinigt sich mit Dampfaustritt L durch den Hahn l zu einem gemeinsamen Dampfableitungsrohr O, das etwa nach einem Heisswasserbehälter N führen und denselben mit concentrirtem Dampf speisen kann. An der tiefsten Stelle des Kesselbodens H ist eine Ablassöffnung angeordnet, welche einen durch Hebelwerk Q zu bethätigenden Verschluss P besitzt. Innerhalb des Kessels ist in der Längsachse desselben eine mittels Triebwerks R drehbare Welle S angebracht, welche mit Rührarmen T ausgestattet ist. Diese Rührarme tragen Messer U, die zum Abkratzen der Seife von den inneren Kesselwänden dienen. (Vgl. Z. angew. 1895, 150.)

Fig. 177.



Zur Herstellung von Seife wird nach A. Gross und L. Leitersdorfer (D. R. P. Nr. 79 784) eine heiss gesättigte Lösung einer Mineralölseife in Wasser bereitet. Die Mineralölseife besteht am besten aus einer Natronseife, der man auf 1 k 120 g Petroleumäther und 40 g reinstes destillirtes Petroleum zusetzt. Der Mineralölseifenlösung

setzt man nun, um das in der Seife etwa vorhandene freie Alkali abzustumpfen, unter fortgesetztem Umrühren für je 1 k der zur Bereitung der Lösung verwendeten Seife 32 g der im Handel unter dem Namen Essigessenz bekannten reinen Essigsäure hinzu. Nach dem Zusatzpat. 80 248 soll 1 k Seife mit 120 g Petroleumäther und 32 g Essigessenz vermischt werden. (?)

Salmiak-Terpentinseife. Nach Luhn & Cp. (D. R. P. Nr. 82 424) werden in 300 Th. heissem Wasser 180 Th. calcinirte Soda aufgelöst. In dieser Lösung lässt man 200 Th. Salmiak-Terpentinkernseife zergehen und krückt 200 bis 300 Th. Mahlrückstände durch. Den entstandenen steifen Brei bringt man bei 62° auf Kühlkasten, wo er nach etwa 12 bis 15 Stunden erhärtet, um dann mittels einer Mühle gepulvert zu werden. Mit diesem Pulver soll fadenförmige Salmiak-Terpentinseife gemischt werden.

Zur Herstellung harter Harzseifen mischt man nach J. O. Klimsch (D. R. P. Nr. 83 481) die Harze oder Harzsäuren und Soda in gepulvertem Zustande, worauf man sie anfeuchtet, mahlt und presst, um das Kochen zu sparen.

Je nachdem man Lösungen, Füllkörper u. s. w. (z. B. Alkohol, Benzin, Glycerin, Wasserglas, Stärke, Dextrin, Leim, Agar-Agar, Kalk, Magnesit u. s. w.) als Bindemittel oder überhaupt Zusätze (z. B. Farben, Parfüms u. s. w.), um eine bestimmte Seifeneigenschaft zu erhalten, anwendet, welche entweder nur bindend oder theilweise lösend auf das kohlensaure Alkali oder die Harzsäure wirken, erhält man durch einen direct durchgeführten Mahl-, Press- und Formprocess harte Harzseifen verschiedener Qualität. Man nimmt z. B. auf:

I. 100 k Harz 125 k Ammoniaksoda, 10 k Magnesit, gebrannt, 15 k Glycerin (oder 50 k Natronwasserglas);

II. 100 k Harz 130 k Ammoniaksoda, 10 k Dextrinmehl, 10 k Benzin, 10 k Glycerin (oder 20 k Natronwasserglas);

III. 100 k Harz 130 k Ammoniaksoda, 5 k Stärkemehl oder Dextrinmehl, 60 k Natronwasserglas u. s. w. (Nette Seife das!)

Maschine zum Pressen von Seife von Brandon & fils (D. R. P. Nr. 83 555).

Für Toiletteseife empfiehlt C. Deite (Seifenf. 1895, 236) den Zusatz von 10 Proc. Adeps lanae.

Sieden von Naturkornseifen wird besprochen (Seifenf. 1895, 295), desgl. die Herstellung der sog. Oeconomieseife (das. S. 450); eine Probe aus Eupen hatte folgende Zusammensetzung:

46,81	Proc.	Fettanhydrid,
8,06	„	gebundenes Kali (K_2O),
30,50	„	Wasser,
1,89	„	Glycerin,
7,99	„	freies kohlensaures Kali (Potasche),
3,68	„	freies Aetzkali (KOH),
1,14	„	fremde Salze.

Schmierseifesieden. Nach einer Angabe (Seifenf. 1895, 469) lässt sich eine Schmierseife mit directem Dampf mit 33grädiger Kalilauge nicht vollständig fertig sieden, sondern nur theilweise und auch dies nur bei Anwendung von Fettsäuren.

Ricinusöl eignet sich zu Kernseifen (das. S. 314 u. 650), — sog. Normal-Oleïn von Motard & Cp. nach F. Eichbaum (das. S. 316) zu Wachskernseife.

Textilseife. Nach R. Scheuerle (das. S. 531) soll eine Walkseife keine unverseiften Fette enthalten, da dieselben bei längerem Lagern der Seife in verschlossener Kiste ranzig und übelriechend werden, welch' letzteres sich auf die damit gewalkte Waare überträgt; sie darf deshalb auch nicht aus übelriechenden Fetten zusammengesetzt sein, da die üblen Gerüche derselben an dem Tuche haften bleiben. Handelt es sich um weisse Waare, die am Stück gefärbt und meist auch vorher carbonisirt wird, so verlieren sich diese zum grossen Theil. Anders liegt die Sache bei Flanellen, Meltons und bei solchen Buckskins, deren Appretur nur eine einfache ist. Bei diesen riecht man die schlechten Gerüche noch an der fertigen Waare auf dem Lager, namentlich wenn sie eine Zeit lang fest aufeinandergesetzt war.

Schwindelseifen. Die Herstellung von Mottledseife mit 475 Pfd. Ausbeute wird beschrieben (das. S. 254); es werden grosse Massen Salzwasser zugemischt.

Carol Weil'scher Seifenextract hat nach Rau (Seifenf. 1895, 21) folgende Zusammensetzung:

Wasser	17,65 Proc.
Soda	34,30
Fettsäuren	39,30
Natron (gebunden)	5,03
Glycerin und Unreinigkeiten .	3,72

Hoeven's Brockseife:

Wasser	49,5 Proc.
Soda	32,1
Fettsäuren	14,2
Natron (gebunden)	2,42
Glycerin und Unreinigkeiten .	1,78

Knochenfettverseifung. Eine Betriebsstörung veranlasste nach F. Fuchs (Chem. Rev. 1895, Nr. 20) schon ein Kalkgehalt des Fettes von 0,6 Proc.

Concessionsertheilung einer Seifenfabrik (Z. angew. 1896, S. 246).

Fettsaure Alkalien und Seifen mit Wasser. F. Krafft und H. Wiglow (Ber. deutsch. 1895, 2567) untersuchten die Seifen als Krystalloide und als Colloide. 1 g Natriumpalmitat wurde in 400 cc kohlensäurefreiem Wasser gelöst und die gut verschlossene Lösung während 6 Wochen bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Auf einem Filter konnten dann 0,95 g perlmutterglänzender Krystallgruppen gesammelt werden, die sich als saures Salz mit neutralem erwiesen. 0,1595 g gaben 0,0295 g Na_2SO_4 = 5,99 Proc. Na. Für $3C_{16}H_{31}O_2Na + C_{16}H_{32}O_2$ berechnen sich 6,33 Proc. Na. Hierdurch bestätigt sich die frühere Angabe, wonach beim Erkalten einer verdünnten heissen Natrium-

palmitatlösung sich die Seife als mehr oder weniger saures Salz vollständig ausscheidet und nur Alkali in Lösung bleibt. — Bereits bei früheren Versuchen (J. 1894, 1083) über die Zersetzung reiner fettsaurer Salze durch Wasser war beobachtet worden, dass während des Erkaltens die Ausscheidung der sauren Stearinseifen wesentlich rascher als diejenige der sauren Palmitinseifen erfolgt, und letztere wiederum bei höherer Temperatur krystallinisch ausfallen, als die sauren Seifen der Elaïdinsäure. So weit jene gelegentlichen Wahrnehmungen reichten, vollzieht sich die Ausscheidung der festen sauren Seifen oder Gemische stets bei einer 15 bis 25° unterhalb des Schmelzpunktes der freien Säure gelegenen Temperatur. Um diese Beobachtung an verschiedenen reinen Seifen zu wiederholen, handelte es sich um Feststellung der Temperaturgrenze, oberhalb deren man im Einzelfalle eine mehr oder weniger heisse und je nach der Menge des anwesenden Wassers schwächer oder stärker gespalten wirksame Seifenlösung hat, während unterhalb die zuletzt vollständige feste Ausscheidung nahezu indifferenter saurer Seifen oder Gemische erfolgt. Die ersten derartigen Versuche wurden mit neutralem Natriumpalmitat ausgeführt, und hier zeigte es sich, dass der Einfluss der zersetzenden Wassermenge auf die Höhe der Ausscheidungstemperatur zwar ganz merklich ist, aber doch innerhalb nicht allzu weiter Grenzen verbleibt. Es schien daher auch für die Hauptfrage: den directen Vergleich verschiedener Fettsäuren, bez. von deren Seifen, genügend, die Krystallisationstemperatur in den weiteren Fällen stets nur mit einer etwa 1proc. Lösung auszuführen. — Während stark verdünnte Seifenlösungen auch in der Siedehitze nicht völlig klar sind, sondern eine schwache milchige, von feinen Tröpfchen der geschmolzenen Säure herrührende Trübung aufweisen und dem entsprechend einen Theil des Alkalis in freier Form enthalten, löste sich 1 g Natriumpalmitat in 20 cc Wasser bei 95° ganz klar auf und reagirte fast neutral; eine Trübung beginnt erst bei 84°. Hiernach kann man bei den Seifen die durch grosse Wassermengen hervorgebrachte hydrolytische Spaltung, z. B. $C_{16}H_{31}O_2Na + H_2O = C_{16}H_{31}O_2H + HONa$, schon in Folge des Umstandes, dass eines der Spaltungsproducte, die höhere Fettsäure, in Wasser unlöslich ist und sich daher in Oeltröpfchen ausscheidet, sofort durch den Augenschein erkennen. — 1 g Natriumpalmitat $C_{16}H_{31}O_2Na$ wird von 100 cc Wasser auch bei 98° nicht zu einer völlig klaren Lösung aufgenommen. Beim langsamen Erkalten der in einem Becherglase befindlichen Seifenlösung, unter zeitweiligem Umrühren mit einem Thermometer, nahm die anfänglich schwache milchige Trübung allmählich zu; eine auffallende Veränderung in der Flüssigkeit vollzog sich jedoch erst bei 45°, indem bei dieser Temperatur eine reichliche, das Wasser breiartig erfüllende Ausscheidung glänzender Krystallblättchen erfolgte. Eine Lösung von 1 g Natriumpalmitat in 200 cc Wasser gestand ebenfalls bei 46 bis 45°. Aus früheren Versuchen geht hervor, dass diese letztere krystallinische Ausscheidung 7,01 Proc. Natrium enthält und im Wesentlichen als ein Gemisch von neutralem Natriumpalmitat $C_{16}H_{31}O_2Na$ (mit

8,27 Proc. Na) und saurem Natriumpalmitat $C_{16}H_{31}O_2Na . C_{16}H_{32}O_2$ (mit 4,31 Proc. Na) zu betrachten ist. Je mehr Wasser zugegen ist, um so leichter wird dem neutralen Salz das zu dessen Lösung beitragende Alkali entzogen und das saure Salz gebildet. Letzteres muss sich daher mit sehr viel Wasser auch schon bei merklich höherer Temperatur ausscheiden. In der That trat bei einer Auflösung von 1 g Natriumpalmitat in 500 Th. Wasser die breiige Ausscheidung perlmutterglänzender Blättchen schon bei etwa 52° und in einer Lösung von 1 g in 1000 Th. Wasser bei 53° ein. Aber auch bei dieser letzten starken Verdünnung bleibt die Krystallisationstemperatur des sauren Salzes (dieses fällt durch 900 Th., und somit wenig mit freier Säure vermengt auch wohl mit 1000 Th. Wasser aus) noch merklich unter dem Schmelzpunkt 62° der freien Palmitinsäure. — Stellt man sämmtliche Resultate tabellarisch zusammen, so sieht man, dass die Krystallisationstemperaturen der Natronseifen aus ihren mehr oder weniger verdünnten wässerigen Lösungen in auffallend regelmässiger Weise vom Schmelzpunkte der freien Säuren abhängig sind:

Säure:	Stearinsäure	Palmitinsäure	Myristinsäure	Laurinsäure
Salz:	Natronsalz in 100 Th. Wasser gelöst	Natronsalz in 100 Th. Wasser gelöst	Natronsalz in 100 Th. Wasser gelöst	Natronsalz in 100 Th. Wasser gelöst
Ausscheidungstemperatur:	60° } Diff. 9,2°	45° } Diff. 17°	31,5° } Diff. 23°	11° } Diff. 32,6°
Schmelzpunkt der Säure:	69,2°	62°	54,5°	43,6°

Stets liegt die Krystallisationstemperatur der Seifen unterhalb des Schmelzpunktes der freien Säure, und nimmt die Differenz der beiden Temperaturen beim Hinabsteigen in der homologen Reihe stetig zu. Wie bei den gesättigten höheren Fettsäuren, verhalten sich auch die Natronsalze der Elaïdin- und Oelsäure:

Säure:	Elaïdinsäure	Oelsäure
Salz:	Natronsalz in 100 Th. Wasser gelöst	Natronsalz in 100 Th. Wasser gelöst
Ausscheidungstemperatur:	35° } Diff. 16°	0° } Diff. 14°
Schmelzpunkt der Säure:	51°	14°

Für die beiden isomeren Säuren ist sonach kein wesentlicher Unterschied für die zur Krystallisation erforderliche Abkühlung unter den

Schmelzpunkt der freien Säure bemerkbar. Die Temperatur 0° reicht bei dem Oleat für eine rasche Ausscheidung noch nicht ganz aus, dies kann aber durch Zeit, d. h. lang anhaltende Abkühlung ausgeglichen werden. Die bisher als vollständig verschieden betrachtete Löslichkeit der ölsauren Salze einerseits, der Palmitate und Stearate andererseits, geht darnach in ein ganz gleiches Verhalten über (es erfolgt vollständige Ausscheidung der Substanzen in krystallinischer Form), wenn man den Vergleich bei correspondirenden Temperaturen, also für die Oleate bei sehr tiefen, für die fettsauren Salze bei mittleren Wärmegraden ausführt. — Eine Seife wird im Allgemeinen erst dann zur vollen Wirkung kommen können, wenn sie sich in Wasser gelöst befindet. Dass dieses nur oberhalb bestimmter Temperaturen der Fall sein kann, ergibt sich aus den vorstehenden Beobachtungen und man sieht, warum es nothwendig ist, palmitin- oder stearinsäurereiche Seifen in heisser wässeriger Lösung zu verwenden, während man mit ölsauren Salzen den gewünschten Erfolg schon in der Kälte erzielen kann. Dass Handelsseifen, welche in der Regel Alkalisalze der Oelsäure neben solchen der festen Fettsäuren enthalten, von kaltem Wasser in gelöst bleibende Oleate und freies Alkali, neben sich ausscheidenden sauren Seifen der festen Fettsäuren zerlegt werden, ist bekannt. Es dürften sonach die im Einzelfalle ermittelten oder noch zu ermittelnden Lösungs- oder Wirksamkeitstemperaturen auch für die mit Mischseifen arbeitende Praxis von Bedeutung sein. — Bei Anstellung aller Versuche in Betreff der hydrolytischen Spaltung von Seifen ist neben anderen Vorsichtsmaassregeln besonders auf den Ausschluss von Kohlensäure zu achten. Zu dem Zwecke wurde das benutzte destillirte Wasser vor jedem Einzelversuch während einiger Zeit zum Sieden erhitzt. Der störende Einfluss der Kohlensäure, die alkalientziehend auf die Neutralseifen einwirkt, ergibt sich aus den nachfolgenden Versuchen. 4 g Natriumpalmitat $C_{16}H_{31}O_2Na$ wurden in 100 cc destillirtem Wasser gelöst, die wenig getrübte Lösung im Wasserbad auf eine Temperatur von 80° gehalten und während etwa 3 Stunden ein regelmässiger Strom von Kohlendioxydgas hindurchgeleitet. Dabei trat schon gleich zu Anfang eine ziemlich starke Ausscheidung von perlmutterglänzenden Krystallblättchen ein. Schliesslich wurde nach dem Erkalten der gebildete voluminöse Niederschlag abfiltrirt, ausgepresst und im Vacuumexsiccator getrocknet. Ausbeute über 3 g. 0,2906 g der sauren Palmitinseife gaben 0,0351 g Na_2SO_4 = 3,91 Proc. Na. Für saures Palmitat, $C_{16}H_{31}ONa . C_{16}H_{32}O_2$, berechnen sich 4,31 Proc. Na; es war somit ein annähernd reines, saures Salz ausgeschieden worden. Leitete man ebenso durch eine 1proc. Lösung von Natriummyristat einen starken Kohlendioxydstrom, dann wurde schon bei etwa 68° eine reichliche Ausscheidung von saurem Salz beobachtet, während aus Natriumlaurinat eine entsprechende Ausscheidung schon bei etwa 54° erfolgte. In allen diesen Fällen findet die Ausscheidung, in Folge des Mangels an lösendem Aetzalkali, schon etwa oberhalb der Schmelztemperatur der freien Säuren, aber unterhalb derjenigen des sauren Salzes statt. Auf

eine genauere Feststellung der Ausscheidungstemperatur wurde indessen hier vorläufig kein besonderes Gewicht gelegt.

Versuche über Siedepunktserhöhungen der Seifenlösungen ergaben, dass das Verhalten der fettsauren Natriumsalze sich beim Aufsteigen in der homologen Reihe schrittweise deutlich ändert, wenn man den Molecularzustand dieser Salze in siedender wässeriger Lösung vergleicht. Von besonderem Interesse ist nun die durch das Vorausgehende vorbereitete Untersuchung der eigentlichen Natronseifen, des Natriumpalmitats und Stearats, sowie des Natriumoleats geworden, da sie darthut, dass diese Stoffe in (namentlich concentrirter) wässeriger Lösung vollständig das Verhalten von Colloïden zeigen. Löst man 16,3478 Th. Natriumpalmitat in 100 Th. siedenden Wassers, so wird nach einiger Zeit eine Siedepunkterhöhung von 0,080° (von 1,610° auf 1,690°) beobachtet. Trägt man jetzt weiteres krystallisirtes Natriumpalmitat (so dass 25,7224 Th. Natriumpalmitat auf 100 Th. Wasser kommen) in Form von cylindrischen Pastillen in diese siedende und bis zu einer gewissen Höhe des Cylinders schäumende Seifenlösung ein, dann beobachtet man Folgendes. Die Pastillen lösen sich, wie übrigens auch vorher, nicht ohne weiteres, sondern gehen zunächst in kleine durchscheinende Gelatinestangen über und diese zergehen alsdann langsam in der umgebenden Lösung. Etwa 15 Minuten nach dem Eingeben der letzten Salzmenge betrug die weitere Siedepunktserhöhung nur 0,023° (indem das Thermometer auf 1,713° gestiegen war); hier war noch nicht Alles gelöst, allmählich trat zwar auch dieses ein, das Sieden war jedoch, soweit es die Entwickelung von Dampfblasen anbetraf, ein unvollkommenes und das abgekürzte Normalthermometer sank allmählich genau auf seinen ursprünglichen Stand von etwa 1,610°, um sich dort nach absichtlicher vorübergehender Abkühlung beim Erhitzen immer wieder einzustellen. Die Dampfspannung einer solchen siedenden Natriumpalmitatlösung ist also genau diejenige des ursprünglichen zu ihrer Herstellung verwendeten Wassers. — Genau dasselbe beobachtet man für eine Natriumstearatlösung, sobald auch für diese die Concentration einen gewissen Grad erreicht hat. In 25,35 g siedendes Wasser, das den Quecksilberfaden des eintauchenden Normalthermometers auf 1,625° eingestellt hatte, wurde portionenweise reines Natriumstearat in Pastillenform eingetragen. Auf 100 Th. Wasser berechnet befanden sich hierbei in Lösung 1,9921 g (Siedepunktserhöhung = 0,012°), 4,9676 g (Siedepunktserhöhung = 0,018°), 12,7992 g (Siedepunktserhöhung = 0,048); hierauf 19,0512 g, wobei während des allmählichen Lösungs- bez. Zergehungsprocesses die Siedepunktserhöhung vorübergehend 0,066° betrug (aus den letzteren Erhöhungen würden sich Moleculargewichte von etwa 1500 berechnen). Noch ehe die gesammte Salzmenge aber völlig gelöst war, begann das Thermometer wieder etwas zu sinken, sodass sich die Siedepunktserhöhung zeitweise nur noch auf 0,040° belief. Als endlich die Salzmenge auf 27,2091 g erhöht war, fiel während der Lösung das Thermometer für geraume Zeit genau auf den ursprünglichen Stand

1,625°, nur zeitweilig und ganz vorübergehend auf höchstens 1,640° steigend. Rascher und daher womöglich noch schärfer lässt sich dieselbe Erscheinung an dem in Wasser wesentlich leichter löslichen Natriumoleat beobachten. In siedendes Wasser wurden eingetragen 26,4960 g reines ölsaures Natron auf 100 g Wasser; anfänglicher Stand des Thermometers 1,489° und vorübergehendes Steigen desselben bis auf 1,537°, dann aber wiederum Sinken (bis auf 0,001° genau) auf den Anfangsstand, nämlich auf 1,490°, wobei das Thermometer mit vorübergehenden Schwankungen bis auf höchstens 1,500° während einer Stunde, bis zum Abbrechen des Versuchs, beharrte. Somit ist also auch die Dampfspannung einer siedenden concentrirten Oelseifelösung diejenige des ursprünglichen in derselben erhaltenen reinen Wassers. Dass man aber nicht mit siedendem Wasser allein zu thun hat, sondern dass sich in diesem noch die relativ sehr grossen Molecularcomplexe der Seife befinden, lehrt schon der blosse Augenschein des Versuchs: die Dampfbläschen überschreiten meistens nicht Nadelknopfgrösse und sind augenscheinlich an der bekannten Zunahme beim Aufsteigen behindert. Viele von ihnen erreichen überhaupt die Oberfläche der siedenden Flüssigkeit, bez. den darüber befindlichen Schaum nicht, sondern verschwinden plötzlich, sich hakenförmig vor einem unsichtbaren Hinderniss zurückbiegend, nachdem sie etwa die Bahn einer zurücksinkenden und dann verlöschenden Rakete durchlaufen haben. Ganz dieselben Beobachtungen macht man auch beim Natriumpalmitat und beim Natriumstearat. In der Wärme lässt sich die obige Natriumoleatlösung natürlich leicht umgiessen, erstarrt dann aber noch vor dem Erkalten zu einer elastischen Gelatine. — Löslichkeit in Wasser, ohne dessen Dampfspannung zu erhöhen ist eine Eigenschaft, welche die Seifen einer grossen und wichtigen, zugleich aber, bisher wenigstens, äusserst schwer zu bearbeitenden Körperklasse anreiht, nämlich derjenigen der Colloïde. Auch von diesen wird bekanntlich der Siedepunkt des Wassers nicht oder kaum erhöht, und es konnte Vergleichshalber fast mühelos festgestellt werden, dass z. B. beim Eintragen von 4 g Gelatine in 30 g siedendes Wasser der Stand des eintauchenden Thermometers nach wie vor bei 0,330° verblieb; dabei schäumt die Lösung noch stärker wie Seife. 3 g Stärkemehl, in 30 g siedendes Wasser eingetragen, veranlassen zwar ein sehr starkes Schäumen, aber nicht die geringste Siedeerhöhung. Ganz ähnlich verhielten sich auch käufliche Proben von Leim und Gummi, die in 20proc. Lösungen nur um wenige Hundertstelgrade erhöhten. Den Colloïden reihen sich die Seifen aber auch an durch ihre vollständige Ausscheidung aus verdünnten Lösungen unter geeigneten Bedingungen, wie durch hinreichende Abkühlung oder das bekannte Aussalzen; ferner durch das gelatinöse Erstarren sehr concentrirter Lösungen bereits in höherer Temperatur.

Glycerin. Die Glycerinausbeute verschiedener Fette bei der Verseifung ist nach S. J. W. (Seifenf. 1895, 391):

Frischer Talg	8	Proc.	Rohglycerin	von	28° B.
Alter Talg	5	"	"	"	"
Cocosöl	2	"	"	"	"
Kernöl	6	"	"	"	"
Naturknochenfett	5	"	"	"	"
Benzinknochenfett	3	"	"	"	"
Logospalmöl	6	"	"	"	"
Calabar-, Accra-, Addah-, Cameroon-, Popotogopalmöl	5	"	"	"	"
Nigerpalmöl	3	"	"	"	"
Schmalz	5	"	"	"	"
Kammfett	5	"	"	"	"
Leinöl	4	"	"	"	"
Cottonöl	5	"	"	"	"
Sesamöl	5	"	"	"	"
Arachidöl	5	"	"	"	"
Sulfuröl	2	"	"	"	"

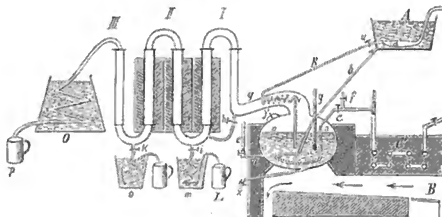
Seifenunterlauge soll man nach J. Lewkowitsch (Seifenf. 1895, 176) eindampfen, um das Rohglycerin zu gewinnen.

Rohglycerin, welches einen sehr hässlichen Geruch hatte, reinigte B. Lach (Chemzg. 1895, 215) durch Destillation. Die Blasenfüllung betrug 30 hk Glycerin; da mit ununterbrochener Destillation gearbeitet wurde, so liess man noch weitere 60 hk nachlaufen. Die Blasentemperatur war 230°, Dampftemperatur gegen 300°. Das Destillat trat bei der ersten Fraction mit 29 bis 30° B. bei 16° aus, bei der zweiten Fraction mit 15 bis 20° B., welch letztere Fraction dann wieder auf 28° B. eingedampft wurde. Bis zu den ersten 30 hk Destillat nahm die Operation einen glücklichen Verlauf; von da ab erhielt man aber in der ersten Fraction ein Glycerin von 33 bis 34° B., und einer honigartigen Beschaffenheit. Offenbar trat eine Polymerisirung ein. Die zweite Fraction lieferte immer weniger Destillat, bis man rechtzeitig bemerkte, dass unter Druck destillirt werde. Die Nachforschungen ergaben, dass sich die Kühlröhren mit einer schwammartigen dicken Kruste überzogen hatten, die stellenweise die Rohre ganz verstopfte. Die Rohre mussten abgeschraubt und ausgewaschen werden. Bei später wieder aufgenommener Arbeit beseitigte man diesen Uebelstand, indem man zeitweise Dampf durch den Kühler streichen liess, wodurch das sich condensirende Dampfwasser den Belag zur Lösung brachte. Nachdem 60 hk abdestillirt waren, musste die Blase geöffnet und der schwammartige, glasige Rückstand herausgebrochen werden.

Glycerinfabrikation. B. Lach (Chemzg. 1895, 1183) bespricht die Rohglycerine. Bevor das Rohglycerin destillirt wird, ist es angezeigt, es auf 20° B. zu verdünnen, im offenen Revisor mit directem Dampf aufzukochen, etwas frische Kalkmilch zuzusetzen und nun 1 bis 2 Stunden tüchtig zu kochen. Hierauf lässt man absetzen und filtrirt über Spodiumfilter. Es genügt jedoch auch ein blosses Filtriren mittels Filterpressen über Leinwand. Man entfernt durch diese Operation den grössten Antheil an Fettsäuren, Kalkseife und suspendirtem Kalk. Das Glycerin von etwa 20° B. ist nun bereit zur Destillation. In Behälter *A*

(Fig. 178) befindet sich das zu destillirende Rohglycerin, welches durch die geschlossene Dampfschlange *a* erwärmt wird. Man lässt nun dasselbe durch Rohr *b* nach der Destillirblase laufen. Diese hat eine ovale Form und ist aus 8 bis 10 mm starkem Kupferblech gearbeitet. Ist die Blase bis *n* gefüllt, was man an einer Schwimmervorrichtung ersehen kann,

Fig. 178.



einfacher aber durch eine in Form der communicirenden Gefässe angebrachte Glasröhre *e*, die in ihrem unteren Theile in einen Rohrstutzen *d* versenkt ist, erkennen kann, so wird Rohr *b* abgestellt, und man beginnt bei *B* zu feuern. Nach einiger Zeit lässt man durch den Dampfüberhitzer *C* Dampf streichen, der bei Hahn *f* vorläufig frei austritt. Es ist praktischer, den Dampfüberhitzer gesondert zu feuern, besonders wenn mehrere Blasen arbeiten, weil man die Regulirung der Dampftemperatur dann besser in der Hand hat, doch lässt sich auch bei passender Einmauerung derselbe Erfolg mit einer gemeinsamen Feuerung erzielen. Zeigt das Thermometer *g* eine Blasentemperatur von etwa 120°, so lässt man unter Schliessung von Hahn *f* und Oeffnen von Hahn *c* schwach Dampf in die Blase einstreichen, was mittels einer kupfernen Schlange geschieht, die am Boden derselben ruht und mit kleinen, seitwärts gerichteten Löchern versehen ist. Die Dampfspannung, mit welcher der Dampf in die Blase tritt, ist gering (etwa $^1/_4$ Atm. Druck) und richtet sich nach der Grösse des Apparates, welcher meist 500 bis 1200 k Fassung hat. Es wird dann schärfer gefeuert, so dass die Blasentemperatur, d. h. die Temperatur des Glycerins in der Blase bis auf 200 bis 220° steigt, während die Dampftemperatur zwischen 220 bis 260° liegen kann. Es findet nun eine flotte Destillation statt, die aber nicht zu sehr forcirt werden darf. Bei Beginn der Destillation geht fast nur Wasserdampf über; erst allmählich reichern sich die Dämpfe mit Glycerin an. Die Hahnstellung in den Kühlern *I, II, III* ist derart: *h* ist halb geschlossen, *i* und *k* sind offen. Die ganze Kühlvorlage besteht aus Kupferblech und beruht der Hauptsache nach auf Luftkühlung, ja die Sectionen I und II sind sogar mit einer Holzverschalung umgeben, in welcher Thüren angebracht sind, um die raschere oder langsamere Kühlung zu regeln. Allmählich erhitzt sich nun die Kühlvorlage derart, dass in Section I

eine Temperatur von über 100° herrscht, demnach kein Wasserdampf zur Condensation gelangt, sondern nur ein Glycerin von 28° B., welches durch Hahn *i* in den kleinen Kühler *m* läuft und durch ein Uebersteigrohr in die Blechkanne *L* rinnt. In Section II condensirt sich schon etwas Wasser mit Glycerin, und das durch den kleinen Kühler *n* abfliessende Glycerin hat nur noch 10 bis 15° B., je nachdem man den Gang der Destillation geregelt hält. In dem grossen Kühler *O* wird fast nur Wasser condensirt, so dass die nach Gefäss *p* laufende Flüssigkeit nur noch ganz schwach süsslich schmeckt. — Die Fractionen von II und III kommen wieder bei der Verdünnung von Rohglycerin zur Verwendung, oder man dampft Fraction II im Vacuum auf 30° B. zu sog. Dynamitglycerin ein. Ist die Destillation im Gange, so öffnet man Hahn *h* ganz, damit das in dem ersten Rohrstutzen condensirte Glycerin nicht in die Blase zurückfliesst, sondern sich mit Fraction I vereinigt. Ist ein Theil des Glycerins abdestillirt, so kann man aus *A* Rohglycerin nachlaufen lassen, durch eine Rohrleitung *R*, welche bei *g* in den Helm der Blase eintritt, hier eine Spirale *v* bildet und dann erst nahe dem Boden der Blase ausmündet. Das zufliessende Glycerin wird durch die abstreichenden Glycerindämpfe derart vorgewärmt, dass es schon mit 200° in die Blase kommt. Durch richtige Stellung des Hahnes *u* kann dann der Zulauf ununterbrochen sein. An der Glasröhre *e* ersieht man den jeweiligen Stand in der Blase. Ist die Destillation beendet, so kann man durch den Ablaufstutzen *x* den Glyceringoudron abziehen. Dieser Stutzen muss natürlich durch sorgfältige Abmauerung vor dem Anprall der Feuerung geschützt werden. Meist ist aber dieser Rückstand derart zähe, dass man ihn durch das Mannloch *y* herausschaffen muss. — Die Anlage einer Glycerindestillation kann nur durch bewährte Kräfte zweckdienlich ausgeführt werden, denn die Dimensionen von Blase, Kühler u. dgl. sind erst allmählich durch die Praxis festgestellte Grössen, und es kann vorkommen, dass selbst bei noch so eleganter Construction der Anlage der Fabrikant kein Glycerin von 28° B. erhält. — Der Betrieb selbst erfordert zuverlässige Arbeiter, welche die Temperaturen genau einhalten. Einige Grade mehr, und die ganze Operation ist verdorben, indem sich Acroleïndämpfe entwickeln, die dem Glycerin üblen Geruch verleihen und bei der Prüfung auf Chlor zu Irrthümern führen können. Bei einer Blasenfüllung von 1200 k kann man, je nach Qualität des Glycerins, noch weitere 40 bis 50 k nachlaufen lassen. Der Verlust durch den Rückstand ist sehr wechselnd und schwankt zwischen 3 bis 15 Proc. Die Destillation selbst geht ziemlich langsam vor sich, und das Glycerin fliesst nur in Federkieldicke aus dem Kühler *I*. Wird doppelt raffinirte Waare verlangt, so muss das Glycerin nochmals destillirt werden. Manche Fabrikanten lassen das erste Destillat über sorgfältig gereinigte Knochenkohle in den bekannten Filtrircylindern laufen, um es blank und feurig zu erhalten und eine zweite Destillation zu ersparen. Manche Fabrikanten destilliren auch unter Luftleere; die Urtheile über diese Methode sind jedoch sehr verschieden, oft geradezu divergirend. Das Destillat muss

in verzinkten Behältern aufbewahrt werden. Es wird oft noch durch Zusatz von minimalen Mengen Methylviolett oder Alkaliblau geschönt.

Zur Bestimmung des Glycerins erwärmt F. Gantter (Z. angew. 1895, 370) 3 g Kaliumbichromat mit 5 bis 10 cc der zu untersuchenden Glycerinlösung (bis 300 mg Glycerin enthaltend) und 10 cc verdünnte Schwefelsäure (2:1) und misst die gebildete Kohlensäure. Nach $C_3H_8O_3 + 7O = 3CO_2 + 4H_2O$ entspricht 1 cc CO_2 = 1,296 mg Glycerin. Zur Bestimmung des Glycerins in Fetten werden diese verseift und die Fettsäuren abgeschieden.

Firnisse, Anstriche.

Herstellung von Lacken. Nach H. Flemming (D. R. P. Nr. 84 146) musste man bisher Bernstein und Copale zur Verwendung in der Lackfabrikation schmelzen, ehe dieselben in Leinöl und Terpentin gelöst werden konnten. Dagegen soll die Lösung der genannten Harze ohne vorgängiges Schmelzen durch die Einwirkung von Chlorhydrinen des Glycerins, insbesondere von Dichlorhydrin, $C_3H_5Cl_2(HO)$, und Epichlorhydrin, C_3H_5OCl, herbeigeführt werden. Zu diesem Zwecke werden die zerkleinerten Harze mittels Chlorhydrinen des Glycerins, insbesondere Dichlorhydrin und Epichlorhydrin, unter Erwärmung bez. Kochen behandelt. Die Lösung kann auch unter Druck oder im luftleeren Raume bewirkt werden. Epichlorhydrin gibt hellere Lösungen als Dichlorhydrin. Der bedeutende, beim Schmelzen der Harze entstehende und durch das Entweichen flüchtiger Oele begründete Gewichtsverlust wird durch das Löseverfahren vermieden. Den mit den beschriebenen Lösungen hergestellten Lackschichten bleibt der ursprüngliche Glanz, die Härte und Polirbarkeit des Rohmaterials erhalten. Die Harzsplitter, Bernsteinspäne und ähnliche Abfälle, welche für die bisherige Art der Lackbereitung weit geringeren Werth hatten als die grossen Stücke, sind für vorliegendes Verfahren mit jenen gleichwerthig. Die Chlorhydrine können zum Zwecke der Lösung mit dem in der Lackfabrikation gebräuchlichen Alkohol vermischt werden. — Man übergiesst 1 Th. zerkleinerten Kauri mit 1 Th. Dichlorhydrin oder Epichlorhydrin, lässt das Gemisch einige Zeit stehen, fügt 1 Th. Alkohol zu und erwärmt bis zur völligen Lösung. Nach Zusatz von 10 bis 15 Proc. Leinölsäure oder Ricinusöl wird ein Lack erhalten, welcher heller ist als die bis jetzt bekannten fetten Lacke. Derselbe gibt, auf Naturholz gestrichen, ohne Anwendung von Porenfüllern o. dgl. einen rasch trocknenden Ueberzug, welcher geschliffen und mit Leinöl polirt werden kann.

Ersatz der Lackharze. Nach E. Schaal (D. R. P. Nr. 80 137) werden die Harzsäuren der Coniferen (Colophonium, Fichten- und Burgunderharz), die Erdharze, Harze, wie sie bei der Oxydation von Petroleum und der Kohlenwasserstoffe aus der Destillation der Braun- und Steinkohlen, des Schiefers und Torfes entstehen, Copalharze, Animeharze und verwandte Harze, soweit sie von vorwiegend saurem Charakter

sind, sei es roh oder als Colophonium, z. B. Copalcolophonium, oder nach Pat. 32 083 gehärtet, geschmolzen und nun bei geeigneter Temperatur, gewöhnlich zwischen 140 bis 280°, mit einem äquivalenten Gemenge von Metallverbindungen und von hochsiedenden oder auch von nicht flüchtigen Alkoholen so lange bei gewöhnlichem oder bei erhöhtem Druck, oder auch im Strome indifferenter Gase oder im luftverdünnten Raume nach Pat. 75 119 unter Umrühren erhitzt, bis die Vereinigung zwischen Metalloxydharzsäure und Alkoholharzsäure unter Wasseraustritt stattgefunden hat. Es können aber auch die Harzsäuren erst mit den Alkoholen und dann mit den Metalloxyden oder umgekehrt, oder getrennt vereinigt und nachher zusammengeschmolzen werden. Zur Herstellung möglichst neutraler Hartharze gibt man einen Ueberschuss des flüchtigen Alkohols bei und verjagt nach erfolgter Sättigung der Harzsäure durch Erhitzen auf höhere Temperatur den Ueberschuss des Alkohols, oder man setzt, nachdem der Alkohol mit den Harzsäuren verbunden ist, einen Ueberschuss der Metalloxyde zu und erhitzt auf etwa 250 bis 310°. Die Arbeit ist vollendet, wenn die Oxyde gelöst sind und die Wasserbildung aufhört. Noch härter werden diese künstlichen Harze, wenn man das auf hohe Temperaturen erhitzte Harzgemisch noch einer Destillation im Vacuum unterwirft oder leicht flüchtige Stoffe, indifferente Gase oder Dämpfe in die geschmolzene, hoch erhitzte Harzmasse eintreten lässt oder diese beiden Operationen gleichzeitig anwendet. — Als Metallverbindungen werden gewöhnlich die Oxyde und Oxydhydrate des Calciums, Strontiums, Baryums, Aluminiums, Magnesiums und Zinks, zu dunkleren Harzen auch die Oxyde und Oxydhydrate des Eisens, Mangans, Chroms und Bleies benutzt. Die Anwendung der Carbonate, Acetate und anderer Metallverbindungen mit leicht abtrennbaren Säuren kann, wenn auch weniger vollkommen, denselben Zweck erfüllen. Unter den in Betracht kommenden Alkoholen und alkoholartigen Körpern sind die wichtigsten: das Glycerin, Phenol, die Kresole, Rohr-, Trauben- und Fruchtzucker. Die Zucker werden am besten in gleichen Theilen Glycerin gelöst angewendet. Man kann auch obige Zuckerarten in obigen Phenolen gelöst, bez. noch unter Zusatz von Glycerin zur Vereinigung mit den Harzsäuren verwenden. Je nach den Mischungsverhältnissen zwischen den Metalloxyden und Alkoholen wird die Harzsäureverbindung wechselnde Eigenschaften haben. Im Allgemeinen wird das Product um so beständiger sein, zumal gegen Feuchtigkeit, Soda u. s. w., je mehr die ätherartigen Verbindungen, um so härter, je mehr die Metallverbindungen überwiegen. Die so erzielten Hartharze sind in Aether, Benzin, Terpentinöl, Chloroform leicht, weniger in Alkohol löslich. Sie können vermöge ihrer Billigkeit und Härte als Ersatz der natürlichen Lackharze in bekannter Weise zu L a c k e n und F i r n i s s e n verarbeitet werden, wobei sie vermöge ihrer chemischen Neutralität besondere Vortheile bieten sollen. Ausserdem sind sie auch zu allen anderen technischen Zwecken anwendbar, wo Neutralität und Härte eine Rolle spielen, z. B. zur Isolirung von Metallen, welche durch saure Harze angegriffen würden.

Zur Herstellung von Oelfarben will S. H. Cohn (D.R.P. Nr. 81 187) Schwermetallsalze, nöthigenfalls unter Zusatz einer Deckfarbe mit Alkalilaugen mischen, und unter Vermeidung jeder Erhitzung sofort oder nach vorherigem Auswaschen mit fetten Oelen oder Firnissen anrühren. Verrührt man das Product, ohne es vorher auszuwaschen, mit Oelen oder Firnissen, so erhält man den oben erwähnten harten, gegen Salzwasser widerstandsfähigen Anstrich. Als Deckfarbe eignet sich am besten eine Mischung von Bleioxyd und Kochsalz, durch welche zugleich der Zusatz von Alkalien überflüssig gemacht wird. 10 Th. Bleioxyd werden z. B. mit 2 Th. Kochsalz und so viel Wasser angerührt, dass ein dünner Brei entsteht. Während des Verreibens oder nach demselben setzt man eine der Kochsalzmenge äquivalente Menge Kupferchlorid oder -sulfat zu, wäscht mit Wasser aus und verreibt das Product, ohne es vorher zu trocknen, mit Firniss zu einer streichbaren Masse.

Nach dem Zusatzpat. 83 103 macht sich bei diesen Farben der Uebelstand geltend, dass die damit bestrichene Metallfläche sich in Folge des in der Farbe enthaltenen freien Wassers allmählich oxydirt. Um dem Fortschreiten dieser Oxydation Einhalt zu thun, werden nach vorliegendem Verfahren der Oelfarbe Schwefelverbindungen zugesetzt. Als solche Schwefelverbindungen eignen sich besonders die Sulfide der Alkalien (Schwefelleber) und der alkalischen Erden. Der Zusatz derselben geschieht am besten nach erfolgter Umsetzung zwischen den Aetzalkalien und den Schwermetallsalzen bez. zwischen dem Bleioxyd, Alkalichlorid und den Schwermetallsalzen. Die Menge der zuzufügenden Schwefelverbindung darf höchstens der Menge der in der Farbe enthaltenen Schwermetallverbindungen äquivalent sein. Praktisch genügt z. B. ein Zusatz von 5 bis 10 k Schwefelleber auf 100 k Bleiglätte und Schwermetallsalz. Nachdem sich die Glätte mit dem Kochsalz und der Schwermetallverbindung umgesetzt hat, wird die vorher in heissem Wasser gelöste Schwefelleber zugefügt, die Mischung tüchtig durchgerührt, ausgewaschen und gepresst. Die erhaltene dicke graue Masse wird sodann mit 90 k Leinölfirniss verrührt und durch die Oelfarbmühle gelassen.

Rostschutzanstrich. Nach A. Buecher (D. R. P. Nr. 84 295) ist das Verfahren nach Pat. 72 320 (J. 1894, 330) praktisch nicht brauchbar, weil die gewöhnlichen Oelfarben nicht darauf passen. Als Grundanstrich wird jetzt eine Mischung der Glutinlösung mit einer alkalischen Harzlösung von nachstehender Zusammensetzung verwendet. 15 Th. eines Harzes, wie Dammar, Copal, Galipot, Colophon u. dgl. werden mit 100 Th. einer Natriumhydratlösung von 1,0439 spec. Gew. kalt zusammengerieben und in einem geschlossenen Gefäss so lange der Ruhe überlassen, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Die Lösung stellt nach dem Filtriren eine klare, braune Flüssigkeit von 1,0588 spec. Gew. dar. Diese alkalische Harzlösung wird mit der alkalischen Glutinlösung im Verhältniss 3 : 7 gemischt. Die so erhaltene alkalische Harz-Glutin-

lösung wird nun mit einem Pinsel auf die Metallflächen aufgetragen und eintrocknen gelassen, was schon nach einigen Stunden eintritt. Hierdurch soll die in den Poren des Eisens vorhandene Feuchtigkeit, welche die Corrosion des Eisens und somit meistens auch das Abblättern der Farbe verursacht, unschädlich gemacht werden, indem die stark alkalische Flüssigkeit in die Poren der Metalle eindringt, das darin vorhandene Wasser alkalisirt und dadurch dessen oxydirende Eigenschaften aufhebt. Diesem alkalischen Voranstrich folgt nun ein Ueberanstrich mit einer Anstrichmasse, welche erhalten wird durch Zusatz von Bleioxyd und Mangansuperoxyd zu dem angeführten Gemenge von fein vertheiltem Zink und Calciumcarbonat und einer Flüssigkeit, zusammengesetzt aus 5 Th. über Mangansuperoxyd gekochtem Leinöl, 2,25 Th. Terpentin und 0,25 Th. Benzol. 40 Th. dieser Flüssigkeit werden dann mit 100 Th. des Farbpulvers kurz vor dem Gebrauche mit demselben Pinsel, mit dem der Anstrich erfolgt, zusammengerührt. Da die Anstrichmasse schon nach 10 Stunden zu einer festen, nicht mehr streichbaren Masse erhärtet, so ist eine Herrichtung der Farbe auf eine längere Zeitdauer hinaus unthunlich. Durch den alkalischen Voranstrich sollen die Nachtheile des Terpentins und des Leinöls, welche zur Säurebildung geneigt sind, aufgehoben werden. Im Gegensatz zu den im Handel befindlichen Oelfarben erhärtet der Ueberanstrich binnen 10 Stunden und wird unter dem Einfluss der Atmosphärilien mit der Zeit so hart, dass er später nur auf mechanischem Wege wieder entfernt werden kann. Die Anstrichmasse wird auf die Metallflächen so dünn aufgetragen, dass bei einem einmaligen Anstrich nur etwa 60 g Farbe auf 1 qm für den Anstrich verbraucht werden. Die Anstrichmasse kann den Einflüssen der Witterung ausgesetzt werden und dabei abwechselnd Frost, Thauwetter, anhaltenden Regen und hohe Temperaturen aushalten, ohne dass die Farbe abblättert, rissig oder blasig wird. Die darunter liegenden Metallflächen zeigen, dem längeren Einflusse der Witterung ausgesetzt, auch nicht die geringste Rostbildung, ja sogar vorhandene Politur und Glanz bleiben unter dem Anstrich vollkommen erhalten. (Vgl. S. 272.)

Zum Oxydiren trocknender Oele für Herstellung von Linoleum u. dgl. wird nach F. Walton (D. R. P. Nr. 83584) das Oel zunächst mit einer geringen Menge concentrirter Trockenmittel gemischt und darauf in der bekannten Art behandelt, indem man es erhitzt und dann als Regen in Form von Tropfen oder feinen Strömen niederfallen lässt, um es dabei dem Einfluss der Luft auszusetzen. Diese Behandlung wird wiederholt, bis das Oel genügend zähflüssig geworden ist. Für dieses vorbereitende Verfahren wird ein mit Dampfmantel umgebener Behälter mit durchlöchertem Boden benutzt, worin das Oel auf etwa 50° erhitzt wird und woraus es dann als Regen in einen darunter befindlichen Behälter niederfliesst. Mittels einer Pumpe wird das niedergetropfte Oel wieder nach dem Behälter emporgefördert, um von neuem niederzufliessen. Nach dieser vorbereitenden Behandlung wird das Oel des weiteren oxydirt und noch flüssiger gemacht durch einen Apparat, der

in Fig. 179 in Seitenansicht, in Fig. 180 in Endansicht dargestellt ist. Dieser Apparat besteht aus einem Cylinder *A*, der um die Zapfen *B* drehbar angeordnet ist und einen Mantel besitzt, durch den Dampf für die Heizung oder Wasser für die Kühlung geleitet werden kann. Die Zuleitung und Ableitung geschieht mittels der Röhren *b*, die durch Stopfbüchsen in den Drehzapfen *B* hindurchgehen. In dem Cylinder befindet sich ein

Fig. 179.

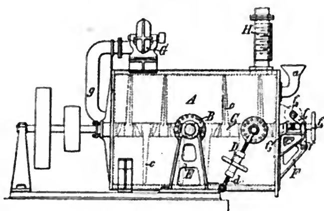
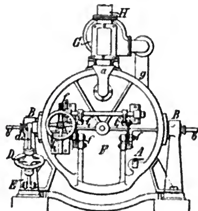


Fig. 180.



Rührwerk, bestehend aus einer Anzahl von Armen *c*, die auf einer Welle *C* befestigt sind. Letztere führt durch eine Stopfbüchse in dem einen Ende des Cylinders hindurch und lässt sich mit verschiedener Geschwindigkeit durch einen entsprechenden Motor antreiben, gewöhnlich mit 40 bis 90 Umdrehungen in der Minute. Die Verstellung des Cylinders in eine mehr oder weniger schräge Lage geschieht durch Drehen des Handrades auf der Schraubmuffe *D*; diese sitzt auf einer Spindel mit Rechts- und Linksgewinde, die mit dem einen Ende an dem Cylinder *A*, mit dem anderen Ende an dem Fundament des Ständers *E* befestigt ist. Beim Drehen des Handrades wird also die Spindel *d* verlängert oder verkürzt und dadurch die Verstellung des Cylinders *A* bewirkt. Am einen Ende ist der Cylinder mit einer Thür *F* versehen; diese ist mit ihrer oberen Kante drehbar aufgehängt und durch Glieder *f* mit den Kurbeln f^1 verbunden, die auf der Spindel eines Schneckenrades f^2 sitzen. Durch Drehen der in letztere eingreifenden Schnecke mittels des Handrades f^4 lassen die Kurbeln f^1 sich dergestalt bewegen, dass dadurch die Thür *F* geöffnet oder geschlossen wird. An dem entgegengesetzten Ende des Cylinders *A* befindet sich ein Flügelgebläse *G*, das mit dem Innern des Cylinders durch ein Rohr *g* verbunden ist. Ferner befindet sich auf dem Obertheil des Cylinders ein Auslassrohr *H* für die Luft mit einer Anzahl darin angeordneter Widerstände, um dadurch die von der Luft aus dem Oel mitgerissenen Theile aufzufangen. Das zähflüssige Oel wird mit ungefähr 5 Proc. Kreide in den Cylinder *A* durch das Rohr *a* eingebracht und darin, nach dem Abschliessen des letzteren, der Wirkung des Rührwerkes ausgesetzt, während gleichzeitig durch das Gebläse *G* und Leitung *g* Luft in und durch den Cylinder getrieben wird, um durch den Abzug *H* zu entweichen. Während dieses

Vorganges wird verhindert, dass die Temperatur über etwa 55° steigt, indem kaltes Wasser durch den Mantel hindurchgelassen wird und indem nöthigenfalls die Geschwindigkeit der Rührarme vermindert wird. Dieser Vorgang wird fortgesetzt, bis das Oel eine zähe Masse bildet. Darauf wird die Thür *F* geöffnet und der Inhalt in Tröge entleert, um sich darin zu kühlen und zu setzen. Die Tröge mit ihrem Inhalt werden dann in einen Trockenofen gebracht und darin auf einer Temperatur von etwa 40° erhalten, bis das Oel in einen schwammigen Zustand übergeht. Darauf wird das Oel herausgenommen und weiter in einer Maschine zerkleinert.

Maschine zur Herstellung von Linoleummosaik. Nach F. Walton (D. R. P. Nr. 83470 u. 83823) erfolgt das Auftragen der gekörnten Deckmasse auf den Grundstoff durch Trommeln mit nach aussen offenen Pressformen, die mit zurückgezogenen Pressstempeln zunächst unter einer Beschickungsvorrichtung hinweggehen, dann durch eine Gegenlage so lange geschlossen gehalten werden, bis die durch Wirkung eines Excenters vorgehenden Pressstempel die Masse zu festen Stücken zusammengepresst haben. Schliesslich werden mit Hilfe dieser Stempel die gebildeten Deckmassestücke auf den Grundstoff abgelegt.

Maschinen zur Herstellung von Linoleummosaik von H. W. Godfrey (D. R. P. Nr. 82330) und J. S. Farmer (D. R. P. Nr. 80374).

Weisse Deckfarbe. Nach W. B. Priest (D. R. P. Nr. 81038) werden 1 Aeq. Bleihydrat und 2 Aeq. Schwerspath trocken miteinander vermahlen; durch Verreiben des Gemisches mit Leinöl wird dann die Anstrichfarbe hergestellt. — Schwerspathmehl wird fein in einer Bleisalzlösung vertheilt und aus dieser durch Zusatz eines caustischen Alkalis bez. einer ätzenden alkalischen Erde Bleihydrat ausgefällt, wobei man fortwährend gut rührt und schliesslich absetzen lässt. Wendet man Bleisulfat und Aetzalkali an, so wäscht man den Niederschlag mit Wasser aus; benutzt man zum Abscheiden des Bleihydrats Aetzkalk, so kann man den mitausfallenden Gyps im Niederschlag belassen. Der Niederschlag wird gut getrocknet.

Bleisulfatanstrichfarbe versetzt W. H. Hyatt (D. R. P. Nr. 81008) mit 1 Proc. Borax.

Wetterfeste Wandmalereien von A. W. Keim (D. R. P. Nr. 82047). Für den Untergrund wird ein Mörtel aus 3 bis 4 Th. Quarzbez. Marmorsand, 1 Th. Portlandcement mit Wasser bereitet; zu 100 Th. dieser Mischung werden 5 bis 10 Th. feingemahlenen kohlensauren Baryums gemischt. Dieser Mörtel wird 1,5 bis 2 cm dick auf die Wand aufgetragen und, wenn er einige Stunden angezogen hat, mit dem nachstehend beschriebenen Malgrund versehen. Völlig weisser Kaolin, carrarischer Marmor oder weisse Kreide, eisenfreies Kieselerdehydrat nach Bedarf und eine kleine Menge Kaliwasserglaspulver werden gemahlen, gut gemischt, zu Klumpen geformt und gebrannt, so dass die Gesammtmasse annähernd folgende Mengenverhältnisse der wirksamen Stoffe

enthält: Kieselerde 24 Th., Kalk 70 Th., Thonerde 5 Th., Alkali 1 Th. Man kann auch das Bindemittel für den Malgrund auf folgende Weise mischen: Kaolin 8,8 Th., weisse, eisenfreie Kreide oder Kalkspath 58,9 Th., Kaliwasserglas von 30° B. 27,4 Th., Glaspulver 4,2 Th., Schwefelnatrium 0,7 Th. Diese letztere Zusammensetzung eignet sich auch besonders als wetterfeste Gussmasse. — Das fertige Product wird nach dem Brennen wieder gemahlen und mit etwa 8 bis 10 Th. (Raumtheilen) kohlensaurem Baryt gemischt. Dieser Mischung wird sodann Quarz- oder Marmorsand in entsprechendem Mengenverhältniss zugegeben. Bei der Bestimmung des letzteren, wie auch der Menge des Sandes ist in Rücksicht zu ziehen, ob es sich um ein grobes oder feines Korn handelt und ob der Grund geschliffen werden soll oder nicht, da nur der blos mit Marmor hergestellte Grund sich schleifen lässt. Das Ganze wird sodann mit Wasser angemacht und auf den Untergrund aufgetragen. (Z. angew. 1895, 618.)

Zum Vernieren von Metallen, Bein, Celluloid u. dgl. taucht man nach J. Perl (D. R. P. Nr. 84 450) die zu färbenden Gegenstände in einen farblosen Lack, sei es eine Harz- oder Pyroxylinlösung, ein und färbt nach erfolgtem Trocknen die erzeugte farblose Lackschicht durch Eintauchen in eine geeignete Farbstofflösung auf dem Gegenstande. Wenn man den gut getrockneten und vorgewärmten Gegenstand nur einen Augenblick in die Farbstofflösung eintaucht und dann sofort heftig ausschleudert, so entsteht eine gleichmässige Färbung. Ganz gleichförmige Färbungen erhält man, wenn man anstatt auszuschleudern den gefärbten Gegenstand aus dem Färbebade in eine Waschflüssigkeit bringt, welche aus gleichen Theilen Alkohol und Benzin besteht, und durch Hin- und Herziehen in derselben die überschüssige Farbflüssigkeit abspült. Als Farbstofflösung dient starker, mit Alizarinfarben mit oder ohne Zusatz von Pflanzen- oder Anilinfarben gefärbter Alkohol. Die pflanzlichen Farbstoffe (z. B. Aloë, Drachenblut, Gummigutti) müssen behufs Erzielung hauchfreier Färbungen zuvor entfettet werden. Bei der Verwendung basischer Anilinfarben bewirkt der Zusatz ihres doppelten Gewichts an Harz grössere Lichtbeständigkeit. Die Farbstofflösung („Tauchfarbe“) braucht, um auf Metallen satte Farbtöne hervorzubringen, höchstens $^1/_4$ Proc. Farbstoff zu enthalten, während die bisher gebräuchlichen farbigen Lacke ungefähr 5 Proc. benöthigen. Dieser Umstand ermöglicht bei dem Tauchverfahren die Anwendung der durch hervorragende Lichtechtheit ausgezeichneten Alizarinfarben. Letztere konnten wegen ihrer im Allgemeinen geringen Löslichkeit in Alkohol und wegen der entfärbend auf dieselben wirkenden Eigenschaften der Harzsäuren bisher für die Metallfärbung nicht nutzbar gemacht werden. Zur Erzielung einer schönen Goldfarbe auf Messing dient eine folgendermaassen zusammengesetzte Tauchfarbe: 100 *l* absoluter Alkohol, 120 g Anilingelb, 80 g Alizarinroth. Die grosse zur Verfügung stehende Anzahl von Farben ermöglicht es, durch Tauchen jeden Farbton zu erzielen. Die Lichtbeständigkeit der erzielten Färbungen soll in Folge der ermöglichten Anwendung der Alizarinfarben eine absolute sein. Durch die Combination von Pyroxylin-

lacken mit den „Tauchfarben“ wird die Haltbarkeit der gefärbten Ueberzüge gegen Abnutzung sowie den Einflüssen der Witterung gegenüber um ein Bedeutendes grösser als bisher.

Zur Herstellung von Stempelfarben werden nach E. M. Arndt (D. R. P. Nr. 83 547) Naturfarbhölzer, wie Campeche-, Fernambuk-, Brasilholz u. dgl. mit hochgrädigem Alkohol bis zur völligen Erschöpfung heiss oder längere Zeit kalt ausgelaugt. Dem Alkohol wird gleich bei der Extraction oder später beim Abdestilliren des Alkohols die nöthige Menge Glycerin zugesetzt. Nachdem der Alkohol abdestillirt ist, wird die heisse Glycerin-Farbstofflösung durch einen Heisswassertrichter filtrirt, um ausgeschiedene harzige Producte zu entfernen. Um nun der Glycerin-Farbstofflösung die Eigenschaft der Unübertragbarkeit zu geben und die spätere Oxydation der Farbstoffe, welche die Stempelfarbe missfarbig braun machen würde, zu verhindern, wird die Glycerin-Farbstofflösung mit destillirtem Wasser dialysirt, um amorphe Stoffe und noch vorhandene Extractivstoffe zu entfernen; ferner wird die dialysirte, in das Wasser übergegangene Glycerin-Farbstofflösung zwecks Oxydation 2 bis 3 Stunden lang mit einem starken Luftstrom behandelt. Bei sehr concentrirten Lösungen wird auch noch ein Kohlensäurestrom zur Einwirkung gebracht; diese letztere Einwirkung ist vor Allem bei Fernambukholzlösungen nothwendig.

Zur Herstellung eines Bindemittels für Wärmeschutzmassen u. dgl. werden nach Nafzger & Rau (D. R. P. Nr. 79 691) 3 Th. Leinsamenmehl mit 1 Th. calc. Soda erhitzt.

Weichwachs. Nach C. Wallstab (D. R. P. Nr. 83 513) wird die Ueberbleichung des schon gebleichten (weissen) Bienenwachses ausgeführt, indem man Sauerstoff bez. Luft längere Zeit auf dasselbe einwirken lässt. Hierbei kann das Wachs geschmolzen sein, und in diesem Zustand lässt man den Sauerstoff bez. die Luft von unten in die am besten engen und hohen Gefässe eintreten und die ganze geschmolzene Masse durchstreichen, oder das Wachs wird so fein als möglich gebändert, locker in passende Holzbottiche geschichtet, und unter öfterem Befeuchten mit Wasser wird mittels einer Luftpumpe Luft hindurchgeleitet. Schliesslich breitet man das Wachs in ganz dünnen Schichten auf Horden aus und setzt diese bei öfterem Befeuchten längere Zeit den Sonnenstrahlen und dem Luftzuge aus. Der Process ist beendet, wenn sich eine Probe des Wachses in gleichen Mengen Alkohol beim Kochen völlig klar auflöst und nach Entfernung der Flamme sich noch einige Zeit klar erhält, bis allmählich die Erstarrung zu einer in allen ihren Theilen gleichförmigen Masse eintritt, welche sich, durch Fingerdruck schmelzend, zu einer dünnen Schicht ausstreichen lässt. Das weiche Wachs lässt sich beliebig färben, mischt sich mit Harzen in jedem Verhältniss und nimmt auch trockene, in Alkohol nicht lösliche Stoffe auf und ist einer mannigfachen Verwendung fähig, wie z. B.: als Schutz- und Glanzmittel für Leder, Papier u. s. w., als Körper für Schminken, als Schutzmittel für Holz, Stein, Metalle, als vorzügliches Klebmittel für Stanniol und andere

Metallbeläge auf Glas, Metall, Holz, Stoffe u. s. w., sowie als Salbengrundlage für Decksalben und zum Fixiren von Haar.

Zur Herstellung von Dachpappe wird nach R. Wiggert (D. R. P. Nr. 81 565) mit Kautschukfirniss getränkte Pappe mit einer Mischung von Schlemmkreide, Silberglätte und Firniss überzogen und dann an der Aussenfläche mit gemahlenem Sandstein bestreut.

Zur Herstellung von Abziehbildern für Glasmalerei-Imitation wird nach E. Pilz (D. R. P. Nr. 82 200) eine aus lasirenden Farben, Wasserglas und Siccativ bestehende, sehr schnell trocknende Steindruckfarbe auf dem mit einer Klebeschicht versehenen Papier in der beim gewöhnlichen Farbendruck üblichen Reihenfolge in einer solchen Stärke aufgedruckt, dass ein sogenanntes todtgedrucktes Bild, d. h. ein solches, welches auf dem Papier matt und tief dunkel erscheint, entsteht. Dieser Farbenaufdruck wird sodann durch einen farblosen, aus reinem Firniss, Wasserglas und Siccativ bestehenden Auftrag verstärkt. Die Uebertragung der Bilder auf Glas geschieht in bekannter Weise. Die Bilder erhalten schiesslich einen wetterfesten Ueberzug.

Farbige Stiefelwichse. Nach A. Zehra (D. R. P. Nr. 83 088) wird Tricalciumphosphat (weissgebrannte Knochen oder Phosphorit) in fein gepulvertem Zustande mit Melasse, Syrup oder einer anderen reinen oder unreinen concentrirten wässerigen Lösung von Zucker (Rohr- oder Traubenzucker u. dgl.), Dextrin oder Pflanzengummi (Gummi arabicum, Gummi Senegal u. dgl.) angerührt. Diesem Gemisch setzt man irgend ein thierisches, pflanzliches, mineralisches oder künstliches Oel oder Fett zu, verrührt gut und lässt nun in dünnem Strahle Schwefelsäure oder Salzsäure oder beide nacheinander in das Gemisch einfliessen, wodurch das in den angewendeten Rohmaterialien enthaltene Tricalciumphosphat in das primäre Calciumphosphat übergeführt wird. Will man farbige Wichse erzeugen, so sind ausserdem noch die entsprechenden (mineralischen, animalischen, vegetabilischen oder künstlichen) Farbstoffe einzutragen. Als günstiges Mengenverhältniss empfiehlt sich:

46 k weissgebrannte pulverisirte Knochen,
92 „ Melasse oder Zuckersyrup,
9 „ Oel oder Fett,
12 „ concentrirte Schwefelsäure,
10 „ concentrirte Salzsäure,
2 „ Mineralfarbstoff und
0,5 „ Azofarbstoffe.

Die erhaltene Wichse wird in dünner Schicht auf das Leder aufgetragen und gebürstet, wodurch ein schöner Glanz erscheint und das Schuhwerk gleichzeitig die gewünschte Farbe erhält.

Zur Herstellung farbiger Schuhwichse rührt A. Wahczynski (D. R. P. Nr. 84 533) 50 Th. salzfreien Syrup mit 6 Th. Vaselin unter Erwärmung bis zur gleichmässigen Vermischung zusammen; hierauf wird wieder bis zur gleichmässigen Vermischung ein beliebiges feinst geriebenes Farbpulver hineingerührt. Es können sowohl wasserlösliche als auch unlösliche Farben verwendet werden.

Isolirmasse für elektrische Zwecke erhält man nach A. Gentzsch (D. R. P. Nr. 79110) dadurch, dass Harze (Ozokerit, Bernstein, Asphalt) in einer Destillirblase bei einer Temperatur von 400° so lange erhitzt werden, bis kein Entweichen von Gasen oder Oelen mehr stattfindet.

Untersuchung von Leinöl und Leinölfirnissen bespricht eingehend H. Amsel (Z. angew. 1895, 73 u. 262). Darnach kann man sich bei Untersuchung von Leinöl und Leinölfirnissen bez. ihrer Reinheit bez. ihrer Verfälschung mit Harz, Harzöl und Mineralöl mit der Bestimmung der Trockenfähigkeit und der Verseifungszahl begnügen. — F. Filsinger (Z. angew. 1895, 158) kann dagegen die mit der polarimetrischen Prüfung verbundene Gefahr, wenn sie überhaupt vorhanden ist, nur gering anschlagen. Aehnliche Zweifel hegt er gegen das Auftreten grösserer Rübölmengen in Leinölen und Leinölfirnissen. Rüböl ist theuerer, zeitweise sogar erheblich theuerer als Leinöl und wenn das damit hergestellte Verschnittöl auf Glas gestrichen nach 5 Tagen noch so wie anfänglich war, während Leinöl bereits innerhalb 24 Stunden hart antrocknete, so ist unerfindlich, was durch Rübölzusatz erreicht werden soll. — Bez. der Herstellung reiner Leinölfirnisse unter Anwendung harzsaurer Metalloxyde und die Beurtheilung solcher Fabrikate sieht er zur Erörterung keinen Grund, weshalb man diese Art der Firnissfabrikation anders beurtheilen will als die alte, welche Bleiglätte, Braunstein, borsaures Mangan u. dgl. verwendet. Die Gewichtsvermehrung ist verschwindend klein und wenn der Harzseifenfirniss den Anforderungen der Praxis genügt, was allseitig ausgesprochen wird, so müsste man ihn doch ebenfalls als reinen und tadellosen Leinölfirniss gelten lassen.

Zur Untersuchung von Leinöl, Leinölfirniss und Oelfarben empfehlen R. Hefelmann und P. Mann (Ph. Centrh. 1895, 685) das Refractometer:

A. Die Probe zeigt eine Refraction von 84,5 bis 85,5°. Die Verseifungsprobe nach Benedikt-Holde-Amsel liefert nach Wasserzusatz eine leichte Trübung.

Es ist auf geringe Zusätze von Harz oder harzölsaurem Metalloxyd zu schliessen. (Ein flockiger dunkler, sich bald absetzender Niederschlag bei Manganfirnissen bleibt unberücksichtigt.) Die a. a. O. zu beschreibende Polarisationsprobe liefert keine oder geringe Rechtsdrehung, die Verseifungszahlen fallen in die normalen Grenzen, ebenso die Jodzahlen. Eine scharfe Unterscheidung von geringem Zusatz von Harz oder harzölsaurem Metalloxyd ist somit nicht möglich.

B. Die Probe zeigt eine Refraction über 85,5°. 1. Die Verseifungsprobe nach Benedikt-Holde-Amsel liefert nach Wasserzusatz eine deutliche oder starke milchige Trübung.

Es ist auf Harzöl oder Mineralöl zu schliessen.

a) Die Polarisationsprobe ergibt minimale Linksdrehung: es liegt Mineralöl vor. Bei Isolirung einer grösseren Menge des Unverseiften erhält man ein fluorescirendes Oel. Jod- und Verseifungszahl erniedrigt.

b) Die Polarisationsprobe ergibt Rechtsdrehung: es liegt Harzöl vor. Die Alkoholausschüttelung (vgl. unten) gibt auf Zusatz des gleichen Volums Schwefelsäure (spec. Gew. 1,624) Blutrothfärbung (Holde's Probe). Bei Isolirung einer grösseren Menge des Unverseifbaren erhält man ein

in jedem Verhältniss mit Aceton mischbares Oel. Jod- und Verseifungszahl erniedrigt.

2. Die Verseifungsprobe nach Benedikt-Holde-Amsel liefert nach Wasserzusatz eine leichte Trübung. Es ist auf viel Harz zu schliessen. Polarisationsprobe schwach positiv. Hohe Säurezahl, normale oder erhöhte Verseifungszahl, erniedrigte Jodzahl. Bitterer Geschmack.

Lackanalyse, Bemerkungen von Parker (Mon. sc. 1895, 65; Ph. Centrh. 1895, 170).

Harzdestillation. M. Lach (Chem. Rev. 1895, Nr. 9 u. 12) empfiehlt kugelförmige Blasen, deren Obertheil nach dem Einmauern aufgeschraubt wird. Als Packung bewies sich als das Vortheilhafteste ein etwa 3 Finger breiter, 0,5 cm stark aufgetragener Streifen von sog. Schwarzkitt, auf welchen ein ebenso breiter Streifen eines Siebengeflechtes aus Metall oder Eisendraht (Drahtstärke bis zu 0,5 mm) gelegt wird. Auf diese Packung wird der Blasenobertheil langsam im Kreuz arbeitend aufgeschraubt. Dieser Eisenkitt verquickt sich mit der Packungsfläche derartig, dass es oft Schwierigkeiten bereitet, den Ober- vom Untertheil der Blase zu trennen. Die Feuerung soll nur eine Bodenfeuerung sein, ohne Stichflamme, was man durch praktische Anlage leicht erreicht. Am besten zeigen sich combinirte Feuerungen, d. h. Gas- oder Kohlenfeuerungen, indem man das während der Destillation abstreichende Gas in Gasometern auffängt und sofort wieder in die Feuerungen leitet. Derartige Feuerungen sind so construirt, dass vorne die Kohlenfeuerung ist, rückwärts die sog. Feuerbrücke sich befindet, hinter welcher der Gasbrenner angebracht ist. Diese Feuerung ist abgeschlossen durch ein aus feuerfesten Steinen hergestelltes Gitter, welches die Stichflammen von der Blase abhält. Die Einmauerung der Blase soll derart sein, dass nur $^1/_4$ der Kugelform der Hitze ausgesetzt ist. Die ganze Blase soll bis zum Helm und dem Mannloche eingemauert werden, was wieder eine bedeutende Ersparniss an Heizmaterial mit sich bringt. Das Mannloch soll mit dem Fussboden gleich hoch sein, wodurch ein leichtes und reinliches Laden der Destillationen möglich sein wird. Gut dichtende Mannlochdeckelverschlüsse nach aussen zu öffnen, sind den sich nach innen öffnenden vorzuziehen. — Kühlschlangen sollen aus Kupfer und sehr lang sein, und ist ein oftmaliges Putzen derselben angezeigt. Der Betrieb der Destillation soll von Anfang bis zu Ende ein gleichmässiger sein, und ist derselbe sehr leicht bei combinirter Feuerung zu reguliren, da die Kohlenfeuerung bei genügender Gasmenge wegfällt und man allein mit Gas feuert. Bei einem Betriebe von 4 Destillationsblasen ist für 3 Blasen genügend Gas vorhanden. Es empfiehlt sich, 2 Gasometer aufzustellen, einen grösseren (je nach dem Betriebe) für Heizgas und einen kleineren für Leuchtgas, welch letzterer erst mit dem Uebersteigen des minderwerthigen Blauöls, also im letzten Zeitdrittel der Operationen sich entwickelt. Dieses Leuchtgas wird nur durch Wasser geleitet, um es zu reinigen, zu kühlen und eventuell übersteigende condensirbare Pinolintheilchen abzuscheiden.

Trocknen von Oelen. Während nach A. Livache (C. r. 120, 842) die sog. trocknenden Oele die Fähigkeit, zu trocknen, schon

an und für sich besitzen und diese Fähigkeit durch Kochen mit oder ohne sauerstoffabgebenden Stoffen nur erhöht wird, erlangen die übrigen, an und für sich nicht trocknenden Fette die Eigenschaft, in linoxynähnliche Stoffe überzugehen, erst durch längeres Erhitzen an der Luft oder mit Bleiglätte u. dgl. auf bestimmte Temperaturen.

Terpentinöluntersuchung wird besprochen (Chem. Rev. 1895, Nr. 18).

Dichtungsmasse. G. Hagemann (D. R. P. Nr. 80 437) setzt der Suberitmasse des Hauptpat. 66 240 eine geringe Menge Fasern oder Haare zur Erhöhung der Bruchfestigkeit zu, und zur Erhöhung der Feuersicherheit mischt man ihr einige Procente Asbest, Kieselguhr oder feuerwidrige Chemikalien, wie Ammoniumsulfat oder Wasserglas, bei.

Kautschuk u. dgl.

Bau und Anordnung der Milchröhren der Guttapercha und Kautschuk liefernden Pflanzen untersuchte O. Chimani (Arch. Pharm. 233, 253).

Zur Gewinnung von Guttapercha aus dem Guttaperchabaum und seinen nachwachsenden Theilen behandelt H. E. Serullas (D. R. P. Nr. 83 092) die Blätter und Zweige des Guttaperchabaumes vor der Extraction der Guttapercha durch Toluol oder Benzol mit Alkalien, besonders einer 3proc. Alkalilauge unter Druck bei nicht über 110°, wodurch sich ein grosser Theil der Pflanzensubstanz auflöst und die nachfolgende Extraction besonders erleichtert werden soll.

Zum Vulcanisiren von Kautschuk empfiehlt C. O. Weber (J. Chemical 1895, 436) einen nur geringen Zusatz von Jodschwefel zum Schwefel. Dadurch wird der Process beschleunigt und auch ein besseres Product erzielt.

Maschine zur Herstellung wasserdichter Gummistoffe von J. Frankenburg (D. R. P. Nr. 78 645) ermöglicht sowohl eine beliebige Umkehr der Bewegungsrichtung des Stoffes als auch eine Wiedergewinnung der Lösungsmittel des Kautschuks dadurch, dass der Stoff sowohl vor als auch nach der Auftragung der Kautschukmasse durch eine luftdicht verschlossene geheizte Kammer geführt wird.

Zur Kenntniss des Kautschuks gibt R. Henriques (Chemzg. 1895, 235 u. 1918) Beiträge. In der folgenden Tabelle, welche die bei den Erwärmungsproben erhaltenen Ergebnisse zusammenfasst, bezeichnet Nr. 1 ein Durchschnittsmuster von bestem rohen Parakautschuk, wie er in Form von grossen Broten (Flaschen) aus dem Amazonenstromgebiet über Para oder Manaos zu uns kommt. Nr. 2 ist das daraus gefertigte sog. Fell, d. h. das dünngewalzte, poröse Product, das durch Behandeln der Rohwaare auf den Waschwalzen und nachheriges Trocknen bei mässiger Temperatur erhalten wird. Das Fell wird dann weiter in der Knetmaschine gut durchgeknetet und warm zu einer mässig dicken Platte ausgewalzt (Nr. 3). Alsdann folgt auf den Mischwalzen der Zusatz

Nr.	Muster	Schwefelgehalt	Erhitzt auf 100°			120°	Nach dem Erhitzen		Differenz des Maximal- und Minimalgewichts (absorbirter Sauerstoff)
			2 Stdn.	4 Stdn.	6 Stdn.	8 Stdn.	Schwefelverlust	Aussehen	
1	Rohkautschuk . . .	—	— 3,8	— 3,65	— 3,65	— 3,8		feucht	0,15
2	Fell	—	— 2,9	— 2,9	— 2,9	— 2,9		geschmolzen	0,00
3	geknetet und gewalzt	—	— 0,53	— 0,53	— 0,43	— 0,44		geschmolzen	0,10
4	mit Schwefel gemischt	7,43	— 1,15	— 1,3	— 1,65	— 3,05	3,8	feucht	0,76
4a	dgl. entschwefelt . .	Spur	— 0,4	— 0,3	— 0,25	— 0,15		geschmolzen	0,25
5	schwach vulcanisirt .	7,01	— 0,45	— 0,4	— 0,7	— 0,9	1,41	fest	0,50
5a	dgl. entschwefelt . .	1,96	— 0,1	+ 0,2	+ 0,55	+ 1,15		stark klebrig	1,25
6	mittelstark vulcanisirt	7,01	— 0,25	— 0,25	— 0,4	— 0,05	1,04	fest	1,00
6a	dgl. entschwefelt . .	2,64	+ 0,25	+ 0,6	+ 0,95	+ 1,7		wenig klebrig	1,70
7	stark vulcanisirt . .	7,01	— 0,35	— 0,1	— 0,3	— 0,1	0,74	fest	0,64
7a	dgl. entschwefelt . .	3,04	+ 0,7	+ 1,2	+ 1,45	+ 2,6		wenig klebrig	2,60

von Schwefelblüthe: Nr. 4, das sorgfältige Gemisch von Kautschuk und Schwefel enthält 7,43 Proc. Schwefel. In Nr. 4a ist durch Extraction mit Aceton der Schwefel dem Gemisch Nr. 4 wieder entzogen (das Verhalten dieser Probe beim Erwärmen soll beweisen und beweist, dass die Acetonbehandlung den Kautschuk unbeeinflusst lässt). Es folgen als Nr. 5 bis 7 drei verschieden starke Vulcanisationsstufen, als schwach, mittelstark und stark vulcanisirt bezeichnet; sie enthalten 1,78 bis 2,43 bis 2,79 Proc. gebundenen Schwefel bei 7,01 Proc. Gesammtschwefelgehalt. Von diesen sind Nr. 5 und 6 in der Fabrik aus derselben Mischung verschieden lange gebrannte Gummistopfen, während Nr. 7 durch Weitererhitzen von Nr. 6 im Laboratorium hergestellt wurde. In den Nr. 5a, 6a, 7a ist der Ueberschuss an freiem Schwefel aus den entsprechenden Mustern 5 bis 7 durch Aceton entfernt worden. Alle diese Proben wurden zuerst 6 Stunden auf 100° und dann noch 2 Stunden auf 120° erwärmt, und die Gewichtsveränderungen nach je 2 Stunden derartig bemerkt, dass das jedesmalige Gewicht mit dem der Ausgangsmenge verglichen, und die Differenz, mit dem + bez. — Zeichen versehen, in Procenten dieser ursprünglichen Menge eingetragen wurde. Zu den Versuchen diente 1 g der fein zerriebenen oder (bei den unvulcanisirten Mustern) zerschnittenen Stoffe, die auf Uhrgläsern ausgebreitet, gemeinschaftlich im Trockenschrank erhitzt wurden.

Beim Erhitzen der vulcanisirten Muster zeigt sich eine starke Sauerstoffabsorption, geringer bei den vom Schwefelüberschuss nicht befreiten Mustern, stark bei denjenigen, bei denen der Schutz des freien Schwefels wegfällt. Bei den ersteren tritt zwar zumeist eine Gesammtgewichtsverminderung ein, und erst die in dem erhitzten Product vorgenommene Schwefelbestimmung thut kund, dass mehr Schwefel entwichen, als der

Gewichtsabnahme entspricht, mithin Sauerstoff aufgenommen ist. Dagegen weisen die extrahirten Muster 5 bis 7a von vornherein Gewichtsvermehrung auf. Dabei zeigt sich in überzeugender Weise, dass die Sauerstoffabsorption um so grösser ausfällt, je grösser der Gehalt an chemisch gebundenem Schwefel ist.

Einwirkung von Schwefel auf ungesättigte Fettkörper untersuchte sehr eingehend J. Altschul (Z. angew. 1895, 535). — R. Henriques (Z. angew. 1895, 691) macht Bemerkungen dazu; auf beide Arbeiten sei verwiesen.

Hartgummiersatz. Nach M. Smetana (D.R.P. Nr. 82 324) wird ein aus Sägespänen und Chromleim hergestellter geformter Gegenstand zwischen Holz- oder Metallkörpern, welche seiner Form entsprechen, festgeschraubt und sammt dieser in heisses Oel, heissen Firniss oder Theer bis zur Austreibung des Wassers eingetaucht. Alsdann wird der Gegenstand durch Dörren bei 200 bis 300° gehärtet.

Zur Herstellung dunkler Celluloidtafeln mit weisser Schrift, Liniatur oder dergl. werden nach A. Mittelocher (D. R. P. Nr. 82 833) die Celluloidtafeln mit Wasserglas beschrieben oder bezeichnet, nach dem Trocknen in alkoholische Lösungen von Anilinfarbstoffen (Schwarz, Dunkelblau, Dunkelgrün) gebracht und nach abermaligem Trocknen zwecks Lösung des Wasserglases abgewaschen. Die Tafeln können als Etiquetten, Plakate oder Schilder sowie zur Anfertigung von linirten Schreibtafeln verwendet werden, auf welchen mit einer aus Zinkweiss und Gummilösung bestehenden weissen Tinte geschrieben wird.

Herstellung von Pyroxylinmassen. Das Verfahren von R. Ch. Schüpphaus (D. R. P. Nr. 80 776) beruht auf der Beobachtung, dass die Pyroxylinmassen, besonders Celluloid, der Kampher, welcher wegen seiner Flüchtigkeit und seines für viele unangenehmen Geruches die Anwendung des Celluloids in vielen Fällen erschwert, durch Säurederivate aromatischer Amine, z. B. Formanilid, Ortho- und Para-Acetphenetidin oder -Acettoluid, Benzanilid, ersetzt werden kann, indem diese Körper geschmolzen oder gelöst, z. B. in alkoholischer Lösung, Pyroxylin lösen. Am zweckmässigsten verwendet man das Gemisch von Ortho- und Para-Acettoluid, welches man aus rohem Toluidin, einem Gemisch von Ortho- und Paratoluidin, erhält. Dieses Gemisch, welches schon im Wasserbade geschmolzen werden kann, vermischt man in in gleicher Weise, wie bisher den Kampher, ohne Zusatz eines Lösungsmittels, mit dem Pyroxylin und nimmt auch das Walzen, Pressen, Schneiden der Presskuchen, wie üblich, vor. Zur Bereitung von Firnissen löst man das Gemenge von Pyroxylin und Acettoluid in Holzgeist und Aceton oder ohne Zusatz von Butyl- oder Amylacetat.

Plastische Masse. Nach Thiele & Stocker (D. R. P. Nr. 82 294) vermengt man Späne der Steinnuss, Kokosnuss, Paranuss oder ähnlicher Producte, welche durch Kochen in Wasser und Behandeln mit Säuren gereinigt und mit wolframsaurem Natron imprägnirt sein

können, mit Collodiumwolle und Kampher, presst und trocknet die Mischung und presst sie schliesslich nochmals heiss in Formen. Will man die Masse durchsichtig haben, so behandelt man die Späne mit Kupferoxydammoniak; man kann auch Farbstoffe zusetzen. Die Masse soll zur Herstellung von Exercirpatronen, Kummetgeschirren für Cavalleriepferde und vollkommen wasserdichten Wasserstiefeln dienen.

Zur Herstellung einer Tinte oder Farbe zum Schreiben oder Drucken auf Celluloid löst man nach W. Kuwert und E. Büschler (D. R. P. Nr. 84 685) geeignete Farbstoffe in Essigsäurehydrid, welches gegenüber Essigsäure, einem für diesen Zweck bereits bekannten Lösemittel, den Vorzug zeigt, dass die Farbe nicht verläuft und gegen gewisse für die betreffende Verwendung des Celluloids in Frage kommende atmosphärische Einflüsse, z. B. Ammoniak aus Stalldünsten, und gegen Schweiss widerstandsfähig sein soll.

Vorrichtung zum Giessen von Cigarrenspitzen aus erweichter Holzmasse von H. Thürfelder (D. R. P. Nr. 81 540).

Um glasiges Elfenbein weniger durchscheinend zu machen, erhitzt C. Raspe (D. R. P. Nr. 82 433) das glasige Elfenbein in Glycerin oder Salzlösungen oder aber in Oel, Paraffin oder Terpentinöl oder einer sonstigen gegen Elfenbein indifferenten Flüssigkeit 5 bis 20 Minuten auf über 100°, wodurch eine Trübung im Elfenbein erzeugt wird, und wäscht es alsdann mit einem Lösungsmittel für die betreffende Flüssigkeit ab. Das Verfahren wird besonders bei Herstellung von Klaviertastenbelägen angewandt.

Verfahren zur Bearbeitung der Oberfläche von stoff-, horn- oder steinnussähnlichen Knöpfen aus Cellulose, Pappe oder ähnlichem Material. Nach A. Haymann (D. R. P. Nr. 83 742) erhalten die Knöpfe aus Cellulose, Pappe oder ähnlichem Material ein den Stoff-, Horn- oder Steinnussknöpfen ähnliches Aussehen dadurch, dass sie nach dem Lackiren wieder mattirt und darauf mit einer zweiten Ueberpressung versehen werden.

Klebkraft verschiedener Gummisorten. Versuche von G. Dalén (M. Berlin 1894, 148) ergaben, dass bei Verwendung von dünneren Lösungen, bez. bei geringeren Gummimengen Gummi arabicum eine bedeutend grössere Bindekraft oder Ausgiebigkeit als die mituntersuchten künstlichen Gummisorten besitzt.

Gerberei, Leim.

Gerbstoffextracte. J. G. Parker und H. R. Procter (J. Chemical 1895, 635) haben den Einfluss der Wärme bei der Extraction verschiedener Gerbstoffe untersucht. Die günstigsten Temperaturen waren:

bei Belgischer Eichenrinde	.	80 bis	90°
Myrobalan	. . . .	90	100°
Smyrna Valonae	. . .	50	60°
Griechische Valonea	. .	60	70°
Natal Mimosa	. . . .	70	80°
Sumach	. . . .	50	60°
Quebrachoholz	. . . .	80	90°
Mangrove Rinde	. . .	80	90°

Analyse von Eichenholzextract nach dem Hautpulververfahren. Nach F. Cerych (Gerber 1895, 241) werden 100 g Hautpulver mit kaltem, destillirtem Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser mit Tanninlösung keine Trübung zeigt. Zu diesem Hautpulver werden 35 g Filtrirpapier in Form von Brei zugesetzt, das Ganze innig vermischt, vom Wasser durch Kneten in Leinwand befreit, zerkleinert und getrocknet. Das Trocknen geschieht an einem kalten luftigen Orte oder in einem grossen Trichter, dessen Hals mit der Luftpumpe verbunden ist, so dass ein starker, kalter Luftstrom durchzieht. Das getrocknete Hautpulver wird gemahlen bis es wollig ist (gewöhnlich dreimal) und in einem grossen Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt. Es hat in diesem Falle etwa 1,5 Proc. Wasser. Von diesem Hautpulver nimmt man zu jeder Analyse 9 g. Zu empfehlen ist auch, wegen leichteren Trocknens das feuchte Hautpulver mit gewöhnlichem Alkohol mehrmals zu übergiessen und immer einige Minuten stehen zu lassen, um das Wasser zu verdrängen. Dieses Hautpulver trocknet sehr rasch, was bei heisser Jahreszeit von Vortheil ist, zersetzt sich nicht so leicht und saugt die Flüssigkeit, wenn ihm Filtrirpapier beigemischt wird, so gut auf, wie das blos mit Wasser gewaschene. Bei der Analyse soll das Durchlaufen der Gerbstofflösung durch das Hautfilter nicht länger als 2 bis 3 Stunden dauern. Auf die Bestimmung des Unlöslichen wirken zwei Umstände ein, erstens die Menge Extract, welche zur Analyse aufgelöst wird, und zweitens die Temperatur des Arbeitsraumes. Von ein und demselben Extract wurden je 30 g, 15 g, 5 g im Liter aufgelöst. Die Abmessung der Flüssigkeiten geschah bei 17,5°, im Arbeitsraume herrschte jedoch die Temperatur von 16°, so dass sowohl die Filtration der Gerbstofflösung behufs Bestimmung des Unlöslichen, sowie die Absorption des Gerbstoffes im Hautfilter bei 16° stattfand. Folgende Tabelle zeigt die Resultate mit einem mit Wasser gewaschenen Hautpulver, das nur Spuren von löslichen Leimsubstanzen enthielt und dem Filtrirpapier in oben besprochener Weise beigemischt wurde.

In Liter aufgelöst	Gesammttrockensubstanz	Unlöslich	Nichtgerbstoff	Gerbstoff
5	47,12	0,12	18,44	28,56
15	47,12	1,22	18,50	27,40
30	47,12	1,65	18,40	27,07

Weitere Versuche zeigen, dass das Unlösliche mit der steigenden Temperatur verschwindet. Der Niederschlag, welcher sich beim Abkühlen des warm aufgelösten Extractes auf die Normaltemperatur gebildet hat, löst sich beim Filtriren theilweise oder ganz auf, je nach der herrschenden Temperatur. Der Nichtgerbstoffgehalt ist bis 19° nahezu constant, dann aber rasch steigend. Diese Aenderung des Nichtgerbstoffgehaltes über 19° ist nur dem Einfluss der höheren Temperatur auf das Hautpulver zuzuschreiben. Die höhere Temperatur begünstigt das Löslichwerden und Auswaschen der Leimsubstanzen bei der Absorption im Hautfilter und vergrössert so den Nichtgerbstoffgehalt. Dieser Fehler wird noch grösser, wenn die Extractlösung verdünnter wird. So sind z. B., wenn 5 g von demselben Extract im Liter aufgelöst wurden, folgende Resultate bei 16 bis 30° erhalten worden.

	16°	30°
Unlöslich	0,12	0
Nichtgerbstoff	18,44	20,14
Gerbstoff	28,56	26,98
Gesammttrockensubstanz . .	47,12	47,12

Aus den Versuchen scheint hervorzugehen, dass die Temperatur, bei welcher man arbeitet, 20° nicht viel übersteigen sollte, weil bei 25° der Nichtgerbstoffgehalt schon sehr stark zunimmt, auch dann, wenn 30 g im Liter aufgelöst werden. Wenn aber schon bei etwas höherer Temperatur gearbeitet wird, so ist darauf besonders zu achten, dass das Abfiltriren des Unlöslichen und die Absorption des Gerbstoffes im Hautfilter bei einer und derselben Temperatur zu geschehen hat. Ist das nicht der Fall, so können sich grössere Fehler einschleichen.

Mimosarinden werden besprochen (Gerber 1895, 195). Für Deutschland kommen die amerikanischen kaum in Frage, wichtiger sind die Rinden, welche jetzt in Südafrika in den Staaten Natal und Transval gewonnen werden. Man hat dort grosse Landesstrecken mit Wattlebäumen bepflanzt und bringt schon seit 2 bis 3 Jahren Ernten davon in Handel. Die „Wolle-Compagnie“ in Natal allein setzte 2000 ha Landes in Wattlecultur. Die afrikanische „Black Wattle“ oder „Wolle“ ist im äusseren Aussehen den Rinden unserer gegenwärtig heimischen Akazien viel ähnlicher als der australischen. Die Aussenrinde ist grünlichgrau mit bräunlichen Streifungen; sie ist nicht glatt, sondern wie unsere Akazie, mit der Länge nach verlaufenden Wulsten versehen, zwischen welchen heller gefärbte Furchen laufen. Der Bruch der Rinde ist mehr körnig als faserig, im Gegensatz zu der australischen Black Wattle. Die Gehalte an Gerbstoff der afrikanischen Mimosarinde sind hoch. Gleichmässig jüngere Rinde enthielt 34,77 Proc. Gerbstoff, in anderer Handelswaare 30,53 Proc. und in einer von einem englischen Exporthaus d. G. bemusterten Natal Wattle 27,38 Proc. Gerbstoff. Die Gerbebrühen, welche die afrikanische Mimosa liefert, sind hell, bei mässig warmer Auslaugung ohne rothen Ton, welcher erst bei stärkerem Kochen eintritt. Der hohe Gehalt an Gerbstoff, welcher hell, fast rein ledergelb,

69*

gerbt und sich in einem hohen Procentsatz ausnutzen lässt, hat die afrikanische Mimosa wieder sehr rasch in die Gunst der Gerber, vorläufig zumeist der englischen gesetzt, welche sie der besten Adelaide-Mimosarinde vorziehen.

Studien über Tannin bespricht L. Fajans (Z. angew. 1895, 471), — C. Böttinger (Arch. Pharm. 233, 125) das Glucosazon aus Sumach und Vallonen.

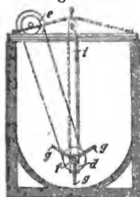
Verhalten verschiedener Gerbstoffe bei der Extraction unter Dampfdruck untersuchte W. Eitner (Gerber 1895, 146): Die Gerbmittel wurden in Autoclaven 2 Stunden lang behandelt. Es wurde von jedem Material eine Probe ohne Spannung, dann eine unter 2 Atm. = 120,5°, eine weitere unter 4 Atm. = 143° und endlich eine unter 6 Atm. = 158° Spannung extrahirt. Es sind dies die Spannungen, welche gewöhnlich in der Praxis für solche Extractionen verwendet werden:

Material	Extractmenge in Procenten				Procent gerbende Substanz			
	Ueberdruck in Atmosphären				Ueberdruck in Atmosphären			
	0	2	4	6	0	2	4	6
Fichtenrinde, junge	29,06	32,76	31,54	30,72	16,24	12,92	8,58	6,49
Eichenrinde, Spiegelrinde	22,14	23,79	23,88	24,04	11,07	7,99	5,62	3,22
Cayottarinde	40,54	41,41	33,14	26,38	21,75	21,45	11,41	2,27
Mimosarinde, Adelaide	42,10	45,00	43,52	41,33	31,61	30,75	29,98	26,60
Hemlockrinde	13,70	14,07	13,73	12,70	9,30	8,34	4,50	2,13
Weidenrinde, Korbweide	9,16	14,95	17,49	19,39	4,80	3,16	1,59	1,59
Myrobalanen	41,73	44,19	45,98	44,12	25,02	23,02	14,52	12,49
Algarobilla	68,62	63,06	49,25	48,85	36,44	24,04	8,37	8,47
Divi	69,40	64,72	55,90	46,56	45,12	33,14	18,08	14,93
Valonea	49,23	50,70	47,79	41,45	29,97	27,28	24,78	18,92
Knopper	45,23	43,87	41,43	35,90	29,32	27,08	23,78	17,73
Sumach	43,38	52,33	51,10	47,48	22,85	22,70	11,27	7,87
Slavonisches Eichenholz	9,76	10,96	23,60	24,81	6,44	6,50	5,52	2,57
Quebrachoholz	23,91	24,38	25,39	26,23	21,05	21,50	18,42	13,60
Tannin, aus einer Lösung bestimmt und auf 100 trockenes Tannin gerechnet	100,12	100,59	100,16	92,79	94,76	85,55	63,49	39,14

Gerbe- und Aescher-Rührwerk von A. Thomann (D. R. P. Nr. 81 305). Die mit Schaufeln *g* (Fig. 181) versehene Welle *f* des Rührwerks einer Gerbgrube ist in beweglichen senkrechten Schiebern *i* gelagert und kann sammt diesen mittels eines Flaschenzuges

aus der Grube gehoben werden. Die Antriebsscheibe *d*, welche durch Riementransmission von oben her durch Riemenscheibe *e* angetrieben wird, ist durch eine mit Schieber versehene Wand vom eigentlichen Gerberaum getrennt, so dass die Gerberlohe, welche zu den auf Stangen und Rahmen eingehängten Häuten oder Fellen gesetzt wird, nicht zur Transmission gelangen kann. Das Rührwerk kann auch in einem Aescher (Grube zum Enthaaren der Häute durch Kalk oder dergl.) angebracht werden, indessen fällt alsdann die Trennungswand für die Transmission fort und der Treibriemen wird durch eine Kette ersetzt.

Fig. 181.



Lederschmiermittel. Nach L. Alexander (D. R. P. Nr. 78 055) wird das Leder getränkt bez. bestrichen mit einer Mischung, bestehend aus Benzin (2 Th.), Terpentinöl (2 Th.), Colophonium (3 Th.), Firniss (1 Th.). Das Leder wird durch diese Behandlung dauerhafter und widerstandsfähiger, welche Eigenschaft sich bei den Schuhsohlen dadurch zeigt, dass eine Abnutzung der letzteren beim Gebrauch so gut wie gar nicht stattfindet.

Zur Herstellung von Fischbeinleder wird nach F. Hartmann (D. R. P. Nr. 81 600) enthaarte und getrocknete rohe Haut durch Behandlung mit Wasserdampf von etwa 70° zum Theil in Leim umgewandelt, hierauf mit Terpentin gesättigt, an der Luft getrocknet und, um sie gegen Nässe unempfindlich zu machen, gefirnisst und lackirt. Das neue Product soll zur Herstellung von leichten Reisekoffern und als Ersatz des Fischbeins dienen.

Zum Färben gegerbter Thierhäute mittels Rauchs werden nach A. Herrmann (D. R. P. Nr. 80 333) die enthaarten, weiss gegerbten oder nach der Gerbung weiss gebleichten trockenen Thierhäute in einem geschlossenen Raume, eventuell einer Nassräucheranlage mit Gebläseeinrichtung, dem durch Verglimmen von Pferdemist erzeugten Rauch ausgesetzt, wodurch sie auf der Oberseite in lichtgelben bis braunen Farbtönen echt gefärbt werden. Man kann dabei auch Schablonen anwenden.

Zum Marmoriren von Leder wird nach J. H. Epstein (D. R. P. Nr. 78 855) das gekörnte und z. B. mit Lederschwärze gefärbte Leder mit einem die Farbe zerstörenden oder lösenden Mittel, z. B. Schwefelsäure, mit Hilfe eines damit befeuchteten Ballens abgerieben, wobei nur die erhabenen Stellen entfärbt werden. Man reibt das Leder zweckmässig vorher mit Bleizucker ab, weil alsdann in Folge der Bildung von Bleisulfat die entfärbten Stellen weiss werden. Nach der Marmorirung kann das Leder glatt gepresst werden, so dass die Körnung wieder verschwindet.

Lederfärbemaschine von F. Ergang (D. R. P. Nr. 83 087); — Lederwalkfass von E. Weyers (D. R. P. Nr. 80 757); —

Lederwalze von G. F. Bögel (D. R. P. Nr. 79 593); — Riemenstreckmaschine von A. Palencsar (D. R. P. Nr. 80 756); — Bügelmaschine für Leder von J. Ammon (D. R. P. Nr. 81 838).

Gährungserscheinungen in Gerbbrühen. F. Andreasch (Gerber 1895, 193; 1896, 3) wandte das Verfahren von Hansen und das Plattenverfahren von Koch an. Die Untersuchung wird fortgesetzt. (Vgl. Z. angew. 1896, 216.)

Combinationsgerbungen werden besprochen (Gerber 1895, 277).

Wirkung der Elektricität in der Gerberei untersuchte W. Eitner (Gerber 1895, 25). Er zeigt, dass der elektrische Strom als solcher auf das Gewebe der Haut keine merkliche Wirkung übt, durch welche ein Oeffnen der Poren derselben bewirkt werden könnte. Weitere Untersuchungen ergaben, dass eine Zersetzung des Gerbstoffes bei der Elektrolyse stattfindet sowohl am positiven als auch am negativen Pol, jedoch scheinen diese beiden Zersetzungen von verschiedener Art zu sein. Lässt man einen elektrischen Strom mittels Platinelektroden durch eine Gerbstofflösung streichen, so bemerkt man je nach Intensität des Stromes entweder sehr bald oder nach einiger Zeit, wenn die Gerbstofflösung ursprünglich ganz klar war, um die positive Elektrode herum eine Trübung, welche sich immer weiter verbreitet und dichter wird, die Gegend um die negative Elektrode bleibt klar, jedoch wird sie dunkler. Benutzt man für diesen Versuch eine trübe Gerbstofflösung, so verdichtet sich diese Trübung am positiven Pol, dagegen wird die Flüssigkeit in der Gegend des negativen Pols ganz klar und dunkel. Sehr deutlich sieht man diese verschiedenen Wirkungen der positiven und negativen Elektricitäten auf Gerbstoff, wenn man in dem Gefäss, in welchem der Versuch ausgeführt wird, die positive Seite von der negativen durch eine in das Gefäss eingesetzte Glaswand trennt und nur am Boden des Gefässes etwas freien Raum lässt, durch welchen die Brühe kreist. Man sieht hier auf der positiven Seite die Trübung durch die Glaswand scharf abgegrenzt von der negativen klaren, dunkel gefärbten Seite. Bei Benutzung verschiedener Gerbstoffe für diesen Versuch sieht man verschiedene Farbenerscheinungen, welche charakteristisch wenigstens für verschiedene Gerbstoffgruppen sind. So bemerkt man bei Lohgerbstoffen, dass der an negativer Seite aufsteigende Schaum roth bis rothviolett wird, je nach Art des Gerbstoffes als ein Zeichen, dass sich in der Brühe ein solch gefärbter Stoff gebildet hat; die Farbe an der positiven Seite bleibt hell, entweder unverändert oder ins gelbliche ziehend. Bei Früchtegerbstoffen wird die negative Seite gelb bis gelborange, die positive strohgelb. Bei längerer Einwirkung des elektrischen Stromes condensirt sich an der positiven Seite die entstandene Trübung und legt sich als dunkel gefärbte Masse an der positiven Elektrode an, während man an der negativen Elektrode einen schwachen Belag von Kohlenstoff findet. Der Grad der Zersetzlichkeit schwankte bei den verschiedenen

Gerbstoffen von 4 bis 68 Proc. Bei Verwendung verschiedener Elektroden ergab sich:

Elektroden	Catechu		Canaigre		Quebrachoholz	
	Gerbstoffgehalt nach der Elektrolyse	Gerbstoffverlust durch die Elektrolyse	Gerbstoffgehalt nach der Elektrolyse	Gerbstoffverlust durch die Elektrolyse	Gerbstoffgehalt nach der Elektrolyse	Gerbstoffverlust durch die Elektrolyse
Platin . . .	57,18	42,82	87,87	12,13	54,56	45,44
Blei . . .	26,26	73,74	6,79	93,21	0	100
Zink . . .	9,60	90,40	13,75	86,25	8,55	91,45
Zinn . . .	45,22	54,78	44,19	55,81	37,78	62,22
Kupfer . .	—	—	—	—	27,47	72,53

Jedenfalls steht fest, dass durch den elektrischen Strom der Gerbstoff zu seinen Ungunsten Veränderungen erleidet, deren Grösse durch eine Anzahl Umstände bedingt wird. Bei der Elektrolyse des Gerbstoffes nach letztbesprochener Art legen sich an der positiven Elektrode grosse Massen eines Niederschlages an, welcher zum grössten Theil aus einer Verbindung von Gerbstoff und dessen Zersetzungsproducten mit den Oxyden der Metalle, welche als Elektroden dienten, besteht; zumeist war dabei die positive Elektrode angegriffen, was sich aus deren Gewichtsverlusten constatiren lässt. Darnach kann die chemische Wirkung des elektrischen Stromes, da sie in der Hauptsache aus einer Verringerung des Gerbstoffes durch Zersetzung und Ausfällung besteht, kaum als eine den Gerbeprocess fördernde angesehen werden. — Daraus folgt, dass keine von den Wirkungen, welche bei den sog. elektrischen Gerbungen der Elektricität zugeschrieben werden, sich experimentell nachweisen lässt und dass, so lange dies nicht geschehen ist, diejenigen im Rechte sind, welche eine solche Wirkung bezweifeln oder ganz bestreiten.

Gerbstoffextraction in den Vereinigten Staaten beschreibt F. Andreasch (Gerber 1895, 86).

Verluste an Hautsubstanz beim Aeschern bestimmte W. Eitner (Gerber 1895, 157). Ein hinteres Viertel der Haut im Gewicht von 12,25 k wurde in den Aescher gebracht. Auf 1 k Haut wurden 2 *l* Aescherbrühe, im Ganzen daher 24,5 *l* verwendet. Für das Anstellen dieser Aescherbrühe wurden 750 g Kalk, also etwa 60 g auf 1 k grüne Haut als diejenige Menge, welche man sonst in der Praxis verwendet, genommen. Nach 6 Tagen war die Haut vollkommen zum Haaren reif; sie wurde aufgeschlagen, abtropfen gelassen und zum Haaren gebracht, die Aescherbrühe aber auf ihren Gehalt auf Eiweisskörper geprüft. Nach der Methode, welche wir für die Bestimmung der Eiweisskörper in Aescherbrühen anwenden, erhält man dieselben in 3 Formen, und zwar a) an kalkgebundene lösliche Hautsubstanz, b) kalkfreie lösliche Hautsubstanz und c) zersetzte Hautsubstanz in Form von

Peptonen. Form a) wird mittels Fällen durch Kohlensäure, b) durch Fällen mittels Essigsäure und c) nach der Methode von Hopkins durch Fällung als Quecksilberpeptonat oder nach dem Verfahren von W. Eitner durch Fällen mittels unterchloriger Säure bestimmt. Nach dem 6tägigen Aeschern war in 1 *l* dieser Aescherbrühe enthalten:

Substanz a = 1,068 g
„ b = 0,324
„ c = 2,370

Versuche mit Stierhaut ergaben z. B.:

Art der Aescherbrühe	Aescherzeit in Tagen	Ein Liter Aescherbrühe enthält an Hautsubstanzen				Gesammtverlust der Haut in Gramm	Verlust der Haut in Proc. des Blössen-Trockengewichtes
		Substanz a	Substanz b	Substanz c	Zusammen		
Frischer Kalkäscher	6	1,068	0,324	2,370	3,762	92,17	2,35
„ „	9	2,764	0,540	3,624	6,928	162,8	4,14
Frischer, angeschärfter Kalkäscher	5	0,852	0,172	1,816	2,840	68,16	1,75
Frischer, angeschärfter Kalkäscher	8	1,240	0,514	3,846	5,600	128,8	3,36
Alter Kalkäscher	2	0,18	0,212	0,988	1,380	29,11	0,87
„ „	5	0,868	1,318	3,356	5,542	116,93	3,46
Alter, angeschärfter Kalkäscher	2	0,196	0,188	0,864	1,248	28,47	0,77
Alter, angeschärfter Kalkäscher	5	0,928	1,198	3,004	5,130	112,86	3,06

Kuhhaut ergab grössere Verluste.

Gewichtsergebniss bei Sohlleder bespricht W. Eitner (Gerber 1895, 181).

Sämischleder untersuchten v. Schröder und Pässler (Dingl. 295, Sonderabdr.). Zur Herstellung von Sämischleder werden die dafür bestimmten Felle zunächst fast ebenso behandelt wie in den übrigen Zweigen der Gerberei. Man legt dieselben zuerst auf 2 bis 4 Tage in reines Wasser und während dieser Zeit ersetzt man das Wasser mehrmals durch reines. Diese Weiche hat den Zweck, das Fell vollständig zu erweichen und das anhaftende Blut und die Unreinigkeiten, bei gesalzenen Fellen auch das zur Conservirung verwendete Kochsalz zu lösen. Nachdem dies erreicht ist, gelangen die Felle auf mehrere Tage in den „Aescher“, d. i. eine dünne Kalkmilch, in welcher die Haare bez. die Wolle und die Oberhaut so weit gelockert werden, dass sie bei der darauf folgenden Operation des „Haarens“ mit Hilfe des Haareisens mit Leichtigkeit von der Lederhaut entfernt werden können. Der Enthaarungsprocess in der Sämischgerberei weicht von dem in anderen Zweigen der Gerberei nicht ganz unwesentlich ab. Während man bei diesen ängstlich bemüht ist, den Narben des Felles in möglichst unver-

letztem Zustande zu erhalten, wird derselbe in der Sämischgerberei in den meisten Fällen beim Enthaaren selbst oder nach dieser Operation abgezogen, weil der Narben beim eigentlichen Gerbeprocesse dem leichten Eindringen des Thranes in die Blösse hinderlich ist; nur in den Fällen, in welchen es sich darum handelt, sehr dünne Felle, wie z. B. Lämmerfelle oder kleine Schaffellchen, sämischgar zu machen, schont man den Narben, weil sonst das Leder zu dünn werden würde. Nach dem Enthaaren und dem Abstossen des Narbens legt man die Felle zur vollständigeren Auflockerung des Hautgewebes noch 1 bis 2 Tage in einen frischen Aescher, worauf dieselben auf der Fleischseite zur Entfernung des anhaftenden Fleisches und Fettes und der aufgesogenen Aescherbrühe auf dem Schabebaume mit dem Schabeisen geschabt werden. Nach dieser Behandlung werden die Felle $^1/_2$ bis 2 Tage, je nach der Stärke derselben und je nach der Temperatur, zur möglichst vollständigen Beseitigung des Kalkes aus den Blössen in eine in saurer Gährung befindliche „Kleienbeize" eingelegt. Die so vorbereiteten Blössen werden hierauf zur theilweisen Entfernung des Wassers ausgerungen und können dann direct dem Gerbeprocesse unterworfen werden. — Man verwendet in der Sämischgerberei als Gerbmittel die Thrane und man kann von diesen sowohl den Dorschthran, als auch den Robben-, Walfisch-, Delphinthran oder den Heringsthran benutzen. Nach Eitner soll sich nur Dorschthran vollkommen zur Sämischledererzeugung eignen, während Robben- und Walthran ein minderwerthiges Product und der Haithran überhaupt kein Sämischleder liefern sollen. Die Arbeit des eigentlichen Gerbens in der Sämischgerberei besteht in dem Einsprengen der vorbereiteten Blössen mit Thran und dem nachherigen Einwalken in besonderen Walkapparaten. Nachdem die Felle auf diese Weise einige Zeit der mechanischen Bearbeitung unterworfen worden sind, setzt man sie der Einwirkung der Luft aus und behandelt sie nachher auf gleiche Weise abwechselnd so lange mit Thran in der Walke und an der Luft, bis sie möglichst mit Fett gesättigt sind, worauf man sie noch einer weiteren Operation unterzieht, welche man als das „Färben in der Brut" oder „Färben in der Braut" bezeichnet. Durch diesen Process soll die wahrscheinlich chemische Veränderung des Thranes, welche vorher schon bei dem Hängen an der Luft eingeleitet worden ist, weiter fortgesetzt werden. Bei dem Färben in der Brut werden die Felle in Haufen aufgeschichtet und von Zeit zu Zeit wegen der eintretenden Erwärmung umgelegt. Wenn die Felle einen gewissen gelben Farbenton angenommen haben, ist der Gerbeprocess als beendet zu betrachten und die Felle werden, da sie zu viel Thran, der zum Theil verändert ist, enthalten, noch einem Entfettungsprocesse unterworfen, welcher darin besteht, dass man die Felle entweder in kräftig wirkenden Pressen auspresst, wobei der eigentliche Degras oder Moëllon gewonnen wird, oder nach dem ursprünglichen Verfahren mit einer Soda- oder Potaschelösung behandelt. Durch diese Alkalicarbonatlösung wird der überschüssige Thran in eine Fettemulsion übergeführt, welche den Namen „Weissbrühe" oder „Ur-

läuter" führt. Aus dieser Emulsion wird in den meisten Fällen durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure das Fett wieder abgeschieden, welches man als „Weissgerberdegras" oder „Gerberfett" bezeichnet und das ebenso wie der Moëllon zum Schmieren lohgarer Leder vielfache Verwendung findet. Nach der Entfernung des Fettüberschusses werden die Leder getrocknet, eventuell gebleicht und dann zugerichtet. Bei der Zurichtung werden die Felle gestollt, geschlichtet und, um glatte Flächen zu erhalten, schliesslich mit Bimsstein abgerieben; zuweilen erfolgt auch noch ein dünner Auftrag mit einem Brei, welcher in der Hauptsache aus mit Wasser angerührtem Ocker, geschlämmter Kreide, Thon und ähnlichen Substanzen besteht. — Daraus folgt, dass das Sämischleder im lufttrockenen Zustande besteht aus: Wasser, anorganischen Substanzen, Fettsubstanz, d. i. die gerbende Substanz, und Hautsubstanz. Die Menge des in einem lufttrockenen Sämischleder enthaltenen Wassers wird, wie dies bei allen anderen Ledern der Fall ist, vollständig von dem Feuchtigkeitsgehalt der das Leder umgebenden Luft abhängen; in der feuchten, kalten Jahreszeit wird das Leder einen höheren Wassergehalt besitzen wie in der trockenen, warmen Jahreszeit. Aus den bisher erhaltenen Zahlen ergibt sich, dass während der letzten 6 Monate in fünf verschiedenen Sämischledern die Wassergehalte zwischen 20 und 25 Proc. schwanken; der durchschnittliche Wassergehalt dürfte sich nach Beendigung dieser Versuche voraussichtlich auf etwa 22 Proc. stellen. Es würde sich demnach das Sämischleder bezüglich des durchschnittlichen Wassergehaltes zwischen ungefettetem lohgarem Leder (mit 18 Proc. Wasser) und sog. Hornleder, d. i. getrocknete Blösse (mit 23 Proc. Wasser), stellen. Die Mengen der im Sämischleder enthaltenen anorganischen Substanzen sind entweder schon ursprünglich in der Blösse vorhanden gewesen, oder sie sind durch den Aescher oder durch den Entfettungsprocess mit Soda- bez. Potaschelösung oder schliesslich durch den Auftrag einer aus anorganischen Substanzen bestehenden Appretur in das Leder gelangt. Die Fettsubstanz, welche als die eigentliche gerbende Substanz zu betrachten ist, rührt theilweise aus der Blösse her, zum grössten Theil ist sie jedoch durch den Gerbeprocess in das Leder gelangt. Die im Sämischleder enthaltene Fettsubstanz kann man in zwei Theile trennen, in einen solchen, welcher sich in den gewöhnlichen Fettlösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Chloroform, löst, und in einen solchen, welcher sich in den genannten Flüssigkeiten nicht löst. Bei den Untersuchungen hat sich nämlich herausgestellt, dass sich ein Theil des von der Blösse aufgenommenen Thranes nicht wieder durch die genannten Lösungsmittel aus der Haut entfernen lässt. Es wurde das Leder nach vollständiger Lösung des Fettes mit Schwefelkohlenstoff mit den verschiedensten Substanzen behandelt, ohne dass wägbare Mengen des Gerbemittels dabei in Lösung gegangen wären. Ein Theil des Fettes ist von der Hautfaser vollständig fixirt; ob dieses von der Haut fest gebundene Fett unveränderter Thran ist oder nicht, lässt sich nicht bestimmt fest-

stellen. Es muss aber wohl als ziemlich wahrscheinlich hingestellt werden, dass bei dem Sämischgerbeprocesse der Thran theilweise eine chemische Umänderung erfährt; wenigstens deutet die beim „Färben in der Brut“ auftretende starke Wärmeentwickelung auf einen chemischen Process, vor allen Dingen auf eine Oxydation hin. Möglicher Weise findet bei dieser Oxydation eine Spaltung der Fette und eine Bildung von gesättigten Oxysäuren aus der in den Thranen nie fehlenden Physetölsäure statt, und diese Oxysäuren werden dann im status nascendi von der Lederfaser derartig gebunden, dass sie durch unsere gewöhnlichen Lösungsmittel nicht mehr getrennt werden können, während das chemisch unveränderte und theilweise veränderte Fett sich z. B. durch Schwefelkohlenstoff aus dem Leder leicht extrahiren lässt. Man hat also beim Sämischleder scharf zu unterscheiden: Fett, welches durch Schwefelkohlenstoff aus dem Leder extrahirbar ist, und Fett bez. chemisch verändertes Fett, welches durch obiges Lösungsmittel nicht extrahirt werden kann, sondern von der Hautfaser fest gebunden ist. Die Menge des ersteren lässt sich durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff, die letztere nur indirect aus dem Stickstoffgehalte des extrahirten Leders bestimmen. Die Menge der im Leder vorhandenen Hautsubstanz wird natürlich aus dem Stickstoffgehalte gleichzeitig ermittelt. — Das Sämischleder wird für die Analyse erst in kleine Stücke geschnitten und dann auf einer Mühle zu Pulver vermahlen. — Wasserbestimmung: 5 g des Lederpulvers werden im Trockenschrank bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, was in 1 bis $1^1/_2$ Tagen erreicht ist, und aus dem Gewichtsverluste wird der Wassergehalt berechnet. — Aschebestimmung: 5 g Lederpulver werden in einer gewogenen Platinschale über einer kleinen Gasflamme vorsichtig und vollständig verascht und die rückständige Asche wird gewogen. — Bestimmung des in Schwefelkohlenstoff löslichen Fettes: 10 g Lederpulver werden zunächst etwas vorgetrocknet und dann im Soxhlet'schen Extractionsapparat 4 bis 5 Stunden mit Schwefelkohlenstoff extrahirt. Die Fettlösung wird quantitativ in ein kleines gewogenes Kölbchen übergespült und der Schwefelkohlenstoff aus demselben abdestillirt. Das Kölbchen sammt gelöstem Fett wird 3 bis 4 Stunden bei 105° getrocknet und dann nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Mit Vortheil hat man bei der Extraction einen kleinen einfachen Apparat verwendet, welcher zur Aufnahme des Lederpulvers dient und direct in den Soxhlet'schen Apparat eingelegt werden kann. Dieser kleine Apparat besteht aus einem 7 bis 10 cm langen Glascylinder, dessen eines Ende durch Filtrirpapier und Seidengaze abgeschlossen ist, welche mit Hilfe eines übergeschobenen Messingringes am Glascylinder befestigt werden. — Bestimmung des gebundenen Fettes und der Hautsubstanz: Das vom löslichen Fette befreite Leder wird vollständig getrocknet; hiervon werden zweimal je 0,5 g genau abgewogen und zu den Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl'scher Methode verwendet. Diese beiden Stickstoffbestimmungen, aus welchen das Mittel gezogen

wird, sollen höchstens um einige Hundertstel-Procent differiren. In der getrockneten und entfetteten Substanz wird ferner eine Aschenbestimmung ausgeführt und der Stickstoffgehalt auf aschefreie Substanz berechnet. Hierauf berechnet man den Stickstoffgehalt im wasserfreien urspünglichen Leder (also mit Asche und löslichem Fett). Wenn man weiss, von welcher Thiergattung das Leder abstammt, kann man auf einfache Weise den Gehalt des Leders an Hautsubstanz und aus der Differenz an 100 mit Berücksichtigung der Asche und des löslichen Fettes die Menge des gebundenen Fettes berechnen. Man hat jetzt die vollständige Zusammensetzung des Leders im wasserfreien Zustande auf einfache Weise ermittelt und kann dann dieselbe auf einen beliebigen Wassergehalt umrechnen; es wird die Zusammensetzung auf einen solchen von 22 Proc. angegeben. — Es wurden auf diese Weise sechs verschiedene Sämischleder untersucht, und zwar:

Nr. I Büffelleder,
„ II Kalbleder,
„ III Rehleder,
Nr. IV Rehleder,
„ V Schafleder,
„ VI Schafleder.

Die dabei erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt: siehe S. 1101.

Um diese Zahlen mit der Zusammensetzung anderer Ledersorten, wie lohgares und weissgares Leder, besser vergleichen zu können, folgen einige Analysen derselben (Mittel aus einer grossen Anzahl von Einzelanalysen): siehe Tabellen S. 1102.

Bei der Zusammensetzung der Sämischleder fällt zunächst auf, dass der Gehalt an Asche wesentlich höher ist als bei anderen, mit Ausschluss von Mineralstoffen gegerbten Ledern, wie z. B. bei lohgaren Ledern. Dieser höhere Gehalt (in den Ledertrockensubstanzen 4,19 bis 7,17 Proc.) ist auf verschiedene Ursachen zurückzuführen. Bei der qualitativen Analyse der Asche ergab sich nämlich, dass dieselbe zum grössten Theil aus Kalk- und Natronverbindungen und aus geringen Mengen von Thonerdeverbindungen besteht. Die Kalkverbindungen stammen in der Hauptsache aus dem Aescher und die Natronsalze sind durch die Entfettung mittels Soda in das Leder gelangt. Bei den vom Leder aufgenommenen Fettmengen muss man, wie erwähnt, scharf unterscheiden „lösliches Fett“ und „unlösliches Fett“. Die Menge des löslichen Fettes schwankt in den sechs Ledern zwischen 2,07 und 6,69 Proc. (in der Trockensubstanz); dieselbe ist natürlich vollständig abhängig von der Art und Weise der Entfettung des Leders mit Soda- bez. Potaschelösung; ein mit Sodalösung sorgfältig ausgewaschenes Fell muss selbstverständlich weniger lösliches Fett enthalten als ein nur vorübergehend damit behandeltes Fett. Die Menge des unlöslichen Fettes ist in den sechs Ledern auch sehr schwankend, und zwar innerhalb der Grenzen 2 bis 9,17 Proc.; diese Zahlen hängen wahrscheinlich von der der thierischen Haut dargebotenen Menge Thran und von der Länge des Gerbeprocesses ab. Ist der Gerbeprocess auf längere Zeit ausgedehnt und bei der Oxydation

	I Büffelleder	II Kalbleder	III Rehleder	IV Rehleder	V Schafleder	VI Schafleder	Mittlere Zusammensetzung
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc	Proc.	Proc.	Proc.
Im absolut trockenen Leder: Fettsubstanz (mit CS_2 extrahirbar)	2,07	3,43	4,88	2,46	4,74	6,69	—
Im absolut trockenen Leder: Asche	6,26	7,17	6,75	5,49	4,19	5,23	—
N im absolut trockenen, entfetteten, aschefreien Leder	17,23	16,14	15,59	16,68	16,27	16,71	—
N im absolut trockenen Leder (mit Fett und Asche)	15,79	14,43	13,78	15,35	14,82	14,72	—
N-Gehalt der Hautsubstanz	17,80	17,80	17,40	17,40	17,10	17,10	—
	—	—	—	—	—	—	—
Asche	6,26	7,17	6,75	5,49	4,19	5,23	5,85
Fett: löslich in CS_2	2,07	3,43	4,88	2,46	4,74	6,69	4,05
Fett: unlöslich in CS_2 (von der Hautfaser gebunden)	2,96	8,33	9,17	3,83	4,40	2,00	5,11
Hautsubstanz	88,71	81,07	79,20	88,22	86,67	86,08	84,99
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Wasser	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00
Asche	4,88	5,59	5,27	4,28	3,27	4,08	4,56
Fett: löslich in CS_2	1,62	2,68	3,81	1,92	3,70	5,22	3,16
Fett: unlöslich in CS_2 (von der Hautfaser gebunden)	2,31	6,50	7,15	2,99	3,43	1,56	3,99
Hautsubstanz	69,19	63,23	61,77	68,81	67,60	67,14	66,29
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	Rheinisches Sohlleder		Norddeutsches Sohlleder		Oberleder (ohne Fett berechnet)	
	Absolut trocken	Luft-trocken	Absolut trocken	Luft-trocken	Absolut trocken	Luft-trocken
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Wasser	0,00	18,00	0,00	18,00	0,00	18,00
Mineralstoffe	0,61	0,50	0,71	0,58	1,01	0,83
Fett	0,44	0,36	0,54	0,44	1,00	0,82
Durch Wasser extrahirbar: Gerbstoff	4,24	3,48	6,43	5,27	4,52	3,71
Durch Wasser extrahirbar: Nichtgerbstoffe	2,77	2,27	4,91	4,03	2,13	1,75
Reine Ledersubstanz	91,94	75,39	87,41	71,68	91,34	74,89
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Stickstoff in der reinen Ledersubstanz	12,93	10,60	11,84	9,71	13,10	10,74
Die Ledersubstanz besteht aus: Hautsubstanz	54,74	44,89	47,68	39,10	55,09	45,17
Die Ledersubstanz besteht aus: Gebundenem Gerbstoff	37,20	30,50	39,73	32,58	36,25	29,72

	Weissgares Rindsleder	
	Absolut trocken	Lufttrocken
	Proc.	Proc.
Wasser	0,00	25,00
Fett	0,40	0,30
Mineralstoffe (Alaun, Kochsalz, Kalk u. s. w.)	21,00	15,75
Hautsubstanz	78,60	58,95
	100,00	100,00

günstigen Temperaturverhältnissen vorgenommen worden, so wird sicher die von der Haut gebundene Fettmenge grösser sein als im umgekehrten Falle. Die sechs Leder zeigten also laut Analyse sehr verschiedene Gehalte an gebundenem Fett; beurtheilte man die Fette lediglich nach dem Augenschein, so war hinsichtlich der Durchgerbung kein Unterschied wahrzunehmen; es machten sämmtliche sechs Leder den Eindruck von sattgegerbten Producten. — Um zu sehen, ob lediglich das gebundene Fett oder dieses in Gemeinschaft mit dem extrahirbaren Fette die gerbende Wirkung bedinge, wurden verschiedene unzerkleinerte Lederproben zunächst mit Schwefelkohlenstoff entfettet, dann in Wasser eingeweicht und getrocknet. Nach dem Trocknen zeigten die so behandelten Leder dieselben Eigenschaften als im unentfetteten Zustande; man kann demnach dem in Schwefelkohlenstoff löslichen Fette keine gerbenden Eigenschaften zuschreiben, sondern es müssen dieselben lediglich dem gebundenen Fette zugesprochen werden. — Die absoluten Mengen der von der Haut aufgenommenen gerbenden Substanzen sind, wenn man Vergleiche mit anderen Ledersorten zieht, ausserordentlich gering. Während lohgare Leder im absolut trockenen Zustande etwa 35 Proc. gebundenen Gerbstoff und weissgare Leder etwa 20 Proc. gerbend wirkende Mineralstoffe enthalten, weisen die sechs Sämischleder einen Gehalt von durchschnittlich 5 Proc. gebundenem Fett auf. Hieraus folgt nun weiter, dass bei der Sämischgerberei sehr niedrige Gewichtsrendements erhalten werden müssen. Wie hoch die Rendements in der Loh-, Weiss- und Sämischgerberei ungefähr sein werden, kann man unter der Voraussetzung gleichartigen Hautmaterials aus der Analyse und aus dem Trockensubstanzgehalte der weissen Blösse annähernd berechnen. Den Gehalt der Trockensubstanz von Rindsblösse kann man mit durchschnittlich 25 Proc. annehmen; in Wirklichkeit schwankt derselbe je nach der Behandlung (ob geschwitzt oder gekälkt) und nach der Stärke der Haut von etwa 22 bis 28 Proc. Aus den oben mitgetheilten Durchschnittsanalysenresultaten der lohgaren, weissgaren und sämischgaren Leder ersieht man, dass

44,89	Th.	Hautsubstanz	liefern	100	Th.	rheinisches Sohlleder
39,10	„	„	„	100	„	norddeutsches „
45,17	„	„	„	100	„	Oberleder (ohne Fett)
58,95	„	„	„	100	„	Weissgarleder
66,29	„	„	„	100	„	Sämischleder

oder auf die Einheit für Hautsubstanz umgerechnet:

1	Th.	Hautsubstanz	liefert	2,23	Th.	rheinisches Sohlleder
1	„	„	„	2,56	„	norddeutsches „
1	„	„	„	2,21	„	Oberleder (ohne Fett)
1	„	„	„	1,70	„	Weissgarleder
1	„	„	„	1,51	„	Sämischleder.

Da 100 Th. Blösse durchschnittlich 25 Th. Hautsubstanz enthalten, so werden demnach 100 Th. Blösse

durchschnittlich	55,8	Th.	rheinisches Sohlleder
"	64,0	"	norddeutsches "
"	55,3	"	Oberleder (ohne Fett)
"	42,5	"	Weissgarleder
"	37,8	"	Sämischleder

ergeben. Selbstverständlich beziehen sich diese durchschnittlichen Rendementszahlen nur auf Rindsleder bez. Rindsblösse. Man sieht also, dass bei der Sämischgerberei die durchschnittlichen Gewichtsrendements in Bezug auf die Blösse, natürlich auch in Bezug auf die Rohhaut, wesentlich niedriger sind als in anderen Zweigen der Gerberei, namentlich bedeutend niedriger als in der Lohgerberei.

Fortschritte auf dem Gebiete der Gerberei bespricht J. Pässler (Dingl. 297, 21).

Lederfärberei. Nach E. J. Müller (Färbzg. 6, 330) lässt sich auf gegerbtem Leder nach dem Eintauchverfahren ein sehr schönes Schwarz mit Theerfarben herstellen. Allerdings ist es unmöglich, mit den gewöhnlichen Wollfarbstoffen, wie Naphtolschwarz, Victoriaschwarz, Brillantschwarz o. dgl. durch Eintauchen ein brauchbares Schwarz auf Leder zu erzeugen; es werden aber von den verschiedenen Farbenfabriken besonders Lederfarbstoffe in den Handel gebracht, mit welchen man auf gegerbtem Leder ausgezeichnetes Schwarz, sowohl nach dem Eintauchverfahren als durch Aufbürsten erhält. Weissgegerbtes Leder (Handschuhleder) hat man mit den zur Verfügung stehenden Farbstoffen bis jetzt durch Eintauchen nicht schwarz färben können, sondern dies geschieht durch Aufbürsten mit Theerfarben oder Blauholz. Zum Färben von Weissleder durch Eintauchen hat man überhaupt nur wenig geeignete Theerfarben finden können. Unter diesen wenigen sind zu erwähnen: Cyanol, Säuregrün, Säurebraun, Brillantponceau für Leder, Rosindulin, Orange II und Naphtolgelb. Das Färben des Weissleders nach dem Eintauchverfahren ist von demjenigen des gegerbten Leders vollständig verschieden. Das Weissleder wird meistens vor dem Färben nochmals mit Urin bez. Ammoniak und Eigelb präparirt, worauf man die Häute in einen Behälter bringt. Man giesst nun die Farbstofflösung mit so viel Wasser, dass die Häute gerade bedeckt sind, auf die Häute. Das Färben des Weissleders wird nicht, wie des gegerbten Leders, warm ausgeführt, sondern vollständig kalt, wobei die Häute fortwährend geknetet werden. Die Färbeoperation dauert etwa $^1/_2$ Stunde; die Bäder werden je nach der zu erzielenden Nuance mehr oder weniger (bei hellen Nuancen vollständig) ausgezogen. Um volle, satte Nuancen zu erhalten, ist es nothwendig, dem Färbebad 5 bis 10 Proc. Essigsäure zuzusetzen; hierdurch werden die Farbsäuren frei und können sich ungehindert mit den Amidogruppen des Leders zu Farblacken vereinigen. Basische Farbstoffe eignen sich nicht zum Färben des Weissleders nach dem Eintauchverfahren, da dieses keine saure Gruppe enthält, um die Farbstoffe zu binden; dagegen leisten sie sehr gute Dienste zum Färben des gegerbten Leders, bei welchem sie sich mit der darauf befindlichen Gerbsäure vereinigen.

Färben des Leders mit basischen Farbstoffen. Nach P. Bertram (Färbzg. 6, 293) soll der überschüssige Gerbstoff vorher entfernt werden. Gewöhnlich wird das Walken in einem etwa 3 m hohen Walkfass, welches durch Dampf- oder Handbetrieb in rotirende Bewegung gesetzt wird, vorgenommen; Spaltleder erhält nur eine leichte Walke. Man weicht die Leder in 30 bis 35° warmem Wasser ein, indem man sie vorsichtig auseinanderbreitet, lässt sie $^1/_2$ Stunde weichen und bringt sie sodann einzeln in das Walkfass. Es ist von Wichtigkeit, dass die Spaltleder einzeln in das Walkfass kommen, da ein Zusammenschlingen bez. Verwickeln derselben stets zur Folge hat, dass die dünneren Leder zerreissen. Man gibt nun auf je 1 Dutzend Leder 6 bis 8 *l* Wasser von 35° zu und lässt das Walkfass 10 Minuten rotiren, worauf man den Spund bez. die Spunde aus demselben entfernt, um das schmutzig gewordene Wasser ablaufen zu lassen. Hierauf hält man an, setzt noch je 10 bis 12 *l* Wasser zu und lässt noch einige Minuten umlaufen. Das Walken der Kalbleder geschieht in derselben Weise, nur erhöht sich die Dauer des Processes auf 4 bis 5 Stunden, bei Ziegenleder auf 3 bis 4 Stunden. Sind die Leder ausgewalkt, so werden sie in kaltem Wasser gespült und, falls paarweise gefärbt werden soll, der Grösse nach zusammengepasst und mit dem zarten Messingrecker zusammengereckt. Auf diese Weise vorbehandelte Leder sind von dem lose anhaftenden Gerbstoff befreit, das Leder ist weich, rein und zur Aufnahme des Farbstoffes empfänglich gemacht und wird stets satte und gleichmässige Färbungen liefern. Es wird in diesem Falle nur gerade noch so viel Gerbstoff enthalten, als zur Fixirung der basischen Farbstoffe nöthig ist, höchstens aber wird das Färbebad schwach getrübt erscheinen, was bei den meisten Farbstoffen die Nuance nicht beeinflusst.

Bei besonders gegen Gerbstoff empfindlichen Farben ist die Präparirung mit Brechweinstein sehr vortheilhaft, da sämmtliche bezüglichen Farbstoffe gut egalisiren und zum Theil vollere, aber etwas veränderte Nuancen geben. Juchtenroth z. B. wird voller, aber etwas stumpfer, ebenso Philadelphiagelb; Philadelphiabraun wird dunkler und flacher, ebenso Aethylgrün; Auramin erscheint stumpfer und röther. Die umgekehrte Wirkung tritt bei Echtblau R kryst. ein: das nicht mit Brechweinstein behandelte Leder ist dunkler und voller. — So praktisch nun dies Verfahren, besonders bei dunklen Farben ist (insofern es nicht auf die kleine Veränderung in der Nuance ankommt), so wenig eignet sich die Anwendung desselben bei hellen klaren Tönen. Bei Einwirkung des Brechweinsteins nämlich (1 g : 1 *l*) wird das Leder etwas bräunlich, bei grösserem Zusatz intensiv gelbbraun gefärbt, und erscheinen daher die helleren Farben, da sich dieser Grund durch die geringe Farbstoffmenge nicht drücken lässt, stumpf und unansehnlich; bei hellem Blau, Rosa u. s. w. wendet man daher wohl vortheilhafter das alte Verfahren, ohne Brechweinsteinvorbehandlung, an, da man auf diese Weise immer reine und doch satte Färbungen erzielt. Von ausserordentlich günstiger Wirkung auf die Klarheit des Tones ist eine Vorbehandlung der Leder mit Schwefel-

säure. Zu diesem Zweck bringt man die Leder vor dem Färben in ein schwach schwefelsaures Bad, hantirt 10 Minuten darin und spült dann gut in frischem Wasser. Alle Flecken, welche sich vielleicht durch längeres Liegen im Wasser, oder durch Berühren mit Eisen u. s. w. gebildet haben, verschwinden, und man hat ein schönes, reines Leder. (Vgl. das. S. 105.)

Numerischen Ausdruck für die Farbe in Gerbstofflösungen suchte G. Watson Gray (J. Chemical 1895, 335) festzustellen. Er wägt 5 g Extract ab, löst in 500 cc Wasser von 40° und bestimmt die Farbe im Tintometer von Lovibond.

Tanninbestimmung mit Metalloxyden führt W. H. Krug (J. Amer. 17, 811) in der Weise aus, dass eine verdünnte Lösung des Extractes mit Metalloxyden geschüttelt wird. Am geeignetsten zeigte sich Quecksilberoxyd und eine Schütteldauer von 4 Stunden mit nachfolgendem Stehenlassen über Nacht.

Analyse der sauren Gerbebrühen. Nach J. Pässler (Dingl. 295, 141) ist der Fehler, der entsteht, wenn man Sauerbrühen, die sich auf natürlichem Wege gebildet haben und Essigsäure, Milchsäure u. s. w. enthalten, nach der indirect gewichtsanalytischen Gerbstoffbestimmungsmethode analysirt, in den meisten Fällen nicht so gross, als man wohl meist angenommen hat, aber nur unter der Voraussetzung, dass man die Brühen durch wiederholtes Eindampfen und Wiederaufnehmen mit Wasser vor der Ermittelung des Gesammtrückstandes und vor dem Schütteln mit Hautpulver von dem grössten Theile der freien Säuren befreit hat. Er findet ferner, dass die allgemein verbreitete Annahme, dass man bei Gegenwart freier Säuren mit Hilfe der Gewichtsanalyse durchgängig zu hohe Zahlen für die gerbenden Substanzen finden muss, nicht richtig ist. Aus seiner Versuchsreihe geht hervor, dass bei Gegenwart von viel Gerbstoff, gleichgültig ob viel oder wenig Säure vorhanden ist (Versuch I und II), etwas zu hohe Gerbstoffzahlen gefunden werden, und zwar um so höher, je höher der Säuregehalt ist. Ist dagegen der Gehalt der Brühen an Gerbstoff gering (Versuch III und IV), so wird derselbe bei Gegenwart freier Säuren niedriger gefunden, als derselbe thatsächlich ist, und zwar um so niedriger, je höher der Säuregehalt ist. Es ist auffallend, dass in manchen Fällen bei Gegenwart von Säure weniger Gerbstoff gefunden wird, als wirklich vorhanden ist, während man im Allgemeinen doch erwarten muss, dass wegen der Säureabsorption seitens der Haut mehr Gerbstoff gefunden werden müsste. Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich aber leicht erklären; bei dem Schütteln der säurehaltigen Gerbebrühen wird nämlich nicht unwesentlich mehr Hautsubstanz in Lösung gehen als bei dem blinden Versuch, bei welchem zur Ermittelung der organischen löslichen Hautsubstanz das Hautpulver mit reinem Wasser geschüttelt wird. Man wird also bei Abzug der organischen löslichen Hautsubstanz zu wenig abziehen und mithin die Menge der Nichtgerbstoffe zu hoch und den Gehalt an Gerbstoff zu niedrig finden.

Degrasanalyse. B. Weiss (Gerber 1895, 123) entwässert 10 g Degras vollständig mittels Alkohol, löst das wasserfreie Fett in Schwefeläther, filtrirt, wenn nöthig und versetzt die ätherische Fettlösung in einer geräumigen Glasschale mit höchstens 10 cc starkem Alkohol. Man muss darauf achten, dass durch den zugesetzten Alkohol keine Trübung durch ausfallendes Cholesterin entsteht, u. U. dieses durch Aether wieder in Lösung bringen. Man fügt dann ein kleines Stück reines (0,5 bis 1 g) Natrium zu und lässt mit einem Uhrglase bedeckt stehen, bis die Wasserstoffentwickelung aufgehört hat. Man verdunstet dann bei gelinder Wärme, doch vollständig Aether und Alkohol und extrahirt die trockene Seife mit Petroläther im Soxhlet-Apparat, indem man das Extractionsgefäss nur 3- oder 4mal ablaufen lässt. Es ist dann schon alles Mineralöl gelöst und ein längeres Extrahiren bringt nur immer mehr Seife in Lösung. Geringe Mengen davon sind auch so immer da und hat man, um diese zu entfernen, nur noch nöthig, die Petrolätherlösung 2- oder 3mal im Scheidetrichter mit stark verdünntem Alkohol auszuschütteln, den Petroläther abzudunsten und den trockenen Oelrückstand zu wiegen.

Für Gerbstoffbestimmung in Gerbmitteln empfiehlt B. Weiss (Gerber 1895, 63) auch ferner das Hautfilter.

Zuckerbestimmung und Zuckergehalte der Gerbmittel, Gerbextracte, Gerbebrühen und des Leders besprechen eingehend v. Schröder, A. Bartel und W. Schmitz (Dingl. 293, 229). In der folgenden Tabelle (S. 1108) sind die Gerbmittel in der Weise geordnet, dass diejenigen, welche auf 100 Th. Gerbstoff die grössere Menge Zucker enthalten, voraus stehen. Die Minima und Maxima beziehen sich beim Zucker immer nur auf diejenige Zahlenreihe, aus welcher das angegebene Mittel wirklich abgeleitet ist, während einzelne ausserdem u. U. noch gefundene grössere oder kleinere Werthe, wie aus dem Texte an den betreffenden Stellen ersichtlich ist, nicht berücksichtigt sind.

Diese Tabelle stimmt im Allgemeinen mit den praktischen Erfahrungen überein, indem die in der Spalte III an der Spitze stehenden Gerbmittel diejenigen sind, welche sich durch grösste Säurebildung auszeichnen, während die zuletzt kommenden durch ihre sehr geringe Fähigkeit, Säure zu bilden, bekannt sind. Der Praxis geläufige Gegensätze sind in dieser Beziehung die Fichten- und Eichenlohe einerseits, sowie die Holzextracte andererseits, und von den letzteren ist es besonders Quebracho, dessen ganz verschiedene Fähigkeit zur Säurebildung immer betont wird. An Quebracho schliessen sich in dieser Beziehung eine Reihe anderer Gerbmittel an, welche, wie Knoppern, Mimosenrinden, Rove u. s. w., ebenfalls eine sehr geringe säurebildende Fähigkeit haben. Zwischen den Eichen- und Kastanienholzextracten und unseren einheimischen Lohen stehen Dividivi, Algarobilla und Myrobalanen, die einen höheren Zuckergehalt haben, und die im Verhältniss zum Gerbstoffgehalt als Gerbmittel mit mittlerer säurebildender Fähigkeit bezeichnet werden können. Manche Beobachtungen der Praxis erklären sich aus

	I	II			III
	Gerbende Stoffe in Proc. im Mittel	Zuckergehalt in Proc.			Auf 100 Th. gerbende Stoffe kommen säure-bildende Stoffe
		im Mittel	Minimum	Maximum	
Fichtenlohextracte . .	25,00	7,84	4,58	9,44	31,4
Fichtenlohe	11,63	3,53	2,65	4,47	30,4
Eichenlohe (Jungrinde)	10,10	2,65	1,75	3,46	26,2
Dividivi	41,50	8,39	7,98	8,83	20,2
Algarobilla	43,00	8,23	6,24	10,49	19,1
Myrobalanen	30,00	5,35	3,15	7,05	17,8
Sumach, italienischer .	28,00	4,53	—	—	16,2
Eichenholzextracte, slavonische	28,00	3,07	2,47	3,92	11,0
Kastanienholzextracte, flüssige normale . .	30,00	2,87	2,61	3,53	9,6
Valonea	28,80	2,69	1,21	3,57	9,3
Cayotarinde	22,00	1,65	—	—	7,5
Trillo der Valoneen . .	43,50	2,41	—	—	5,5
Garouille	25,00	1,00	0,67	1,51	4,0
Rove	29,00	1,13	—	—	3,9
Quebrachoextracte, feste	70,00	2,41	1,04	3,80	3,4
Mimosenrinden . . .	32,00	0,91	0,33	1,57	2,8
Knoppern	30,00	0,65	0,54	0,71	2,2
Quebrachoholz . . .	22,00	0,25	0,10	0,65	1,1

den vorstehenden Resultaten ganz ungezwungen, und man kann darnach wenigstens zum Theil das leitende Princip begründen, das die Praxis bei der Combination der verschiedenen Gerbmittel zu befolgen hat. — Um zu zeigen, welche Zuckergehalte in Gerbebrühen vorkommen und wie die Zuckergehalte in Gerbebrühen sich verändern, wollen sie zunächst die Untersuchung eines Brühenganges mittheilen, der aus einer Rossleder-extractgerberei in der Nähe von Hamburg herstammt. In dieser Gerberei wird ein Gemenge von gleichen Theilen Fichtenlohe und Quebrachoholz extrahirt und mit der erhaltenen Extractbrühe der Brühengang täglich nachgebessert. Die Blössen kommen zuerst in die schwächste Gerbebrühe Nr. 5, in welcher sie ungefähr eine Woche verbleiben, dann kommen sie auf etwa eine Woche in die folgende stärkere Brühe Nr. 4, und so fort bis zur stärksten Brühe Nr. 1, aus welcher sie, nach einer Gerbdauer von insgesammt 35 Tagen, fertig durchgegerbt herauskommen. Die Nachbesserung der Brühen geschieht täglich und zwar in folgender Weise: Von der schwächsten Brühe Nr. 5 wird ein gewisses Quantum ausgeschöpft und durch Brühe Nr. 4 ersetzt, in Nr. 4 wird dann eine entsprechende Menge aus Nr. 3 zugegeben u. s. w. bis Nr. 1, wo das fehlende Quantum durch Extractbrühe ersetzt wird. Die aus Nr. 5 zuerst

ausgeschöpfte ausgebrauchte Brühe wird nicht fortgeworfen, sondern sie wird statt Wasser bei der Extraction des Gerbmittelgemisches mit verwendet. Dadurch erklärt es sich, dass die Extractbrühe Säure enthält und verhältnissmässig reicher an organischen Nichtgerbstoffen ist, als das der Fall sein würde, wenn zur Extraction des Gerbmaterials nur reines Wasser zur Anwendung käme. Die folgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung dieser Brühen, und ist in derselben, wie auch bei allen folgenden Brühen, die Gesammtsäure nach der Koch'schen Methode titrirt und als Essigsäure in Rechnung gebracht.

Gerbebrühen aus einer Extractgerberei in der Nähe von Hamburg.
100 cc Brühe enthalten Gramm:

	Extractbrühe	Gerbebrühen				
		Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5
Gerbende Stoffe . . .	1,353	1,058	0,822	0,524	0,249	0,097
Organische Nichtgerbstoffe	0,938	0,818	0,740	0,669	0,607	0,435
Mineralstoffe	0,278	0,259	0,243	0,237	0,214	0,163
	2,569	2,135	1,805	1,430	1,070	0,695
Gesammtsäure . . .	0,157	0,161	0,165	0,180	0,226	0,244
Zucker	0,121	0,080	0,047	0,031	0,017	0,011
Specifisches Gewicht bei 17,5°	1,0108	1,0090	1,0076	1,0062	1,0048	1,0034

In der Extractbrühe und stärksten Gerbebrühe ist der Zuckergehalt am grössten und der Säuregehalt am kleinsten. Je länger die Gährung im Brühengang dauert, um so mehr verschwindet der Zucker und nimmt die Säure zu, bis endlich in der schwächsten Brühe der Zucker sein Minimum und die Säure ihr Maximum erreicht. Als Gegenstück zu dem Brühengange können folgende Bestimmungen dienen, die sich auf Farben aus einer kleinen Sohlledergerberei beziehen, welche mit Fichten- und Eichenlohe arbeitet. Eine Stufenfolge ist hier gar nicht wahrzunehmen, nicht einmal im Gerbstoffgehalt, und das liegt unzweifelhaft in der ausserordentlich unrationellen Art und Weise, in welcher die Brühen ganz nach Gutdünken und Befinden bald mit grösseren, bald mit kleineren Mengen frischer Lohe und Sauerbrühe nachgebessert werden. Leider sind die Gerbstoffbestimmungen seiner Zeit nur nach der Löwenthal'schen Methode ausgeführt, sonst würde sich noch deutlicher herausstellen, wie gehaltlos diese Brühen bei ihrem verhältnissmässig hohen specifischen Gewicht sind. Die Zuckergehalte schwanken für 100 cc von 0,000 bis 0,067, eine Beziehung zum Säuregehalt kann aber hier wegen der Art und Weise der Zubesserungen natürlich nicht hervortreten. Die Proben sind alle den 3. December entnommen, und in der Tabelle ist angegeben, an welchem Datum die letzte Zubesserung erfolgte.

100 cc Brühe enthalten Gramm:

Farbe Nr.		Wann die letzte Zubesserung erfolgte	Gesammtgehalt an festen Stoffen	Specifisches Gewicht bei 17,5°	Gerbstoff nach Löwenthal'scher Methode	Zucker	Säure
4	I	29. November	0,654	1,0028	0,044	0,000	0,017
4	II	30. November	0,721	1,0030	0,049	0,006	0,030
Mittel		—	0,688	1,0029	0,047	0,003	0,024
3	I	29. November	1,413	1,0062	0,060	0,019	0,209
3	II	29. November	1,558	1,0067	0,066	0,067	0,278
3	III	29. November	1,367	1,0059	0,067	0,052	0,287
Mittel		—	1,446	1,0063	0,064	0,046	0,258
1	I	23. October	1,286	1,0056	0,056	0,027	0,417
1	II	2. November	0,765	1,0030	0,054	0,009	0,226
1	III	2. November	1,137	1,0047	0,061	0,028	0,356
1	IV	19. November	1,308	1,0057	0,066	0,048	0,426
1	V	19. November	1,227	1,0054	0,071	0,035	0,348
1	VI	24. November	1,411	1,0060	0,059	0,027	0,322
1	VII	26. November	1,205	1,0050	0,080	0,049	0,278
1	VIII	1. December	1,544	1,0067	0,093	0,046	0,365
1	IX	1. December	1,280	1,0056	0,093	0,048	0,269
Mittel		—	1,240	1,0053	0,070	0,035	0,334

In vielen Fällen ist der Zuckergehalt hier höher, wenn der Gerbstoffgehalt grösser ist, d. h. wenn vor kürzerer Zeit mit frischer Lohe nachgebessert worden ist, es trifft das aber auch nicht in allen Fällen zu. — In der folgenden Zusammenstellung ist:

Nr. 1 eine frische Extractbrühe, die in der Hauptsache aus Eichenholz hergestellt ist.

Nr. 2 ist eine frische Extractbrühe aus reinem Quebrachoholz. Beide Brühen dienen zum Nachbessern der Farben in den betreffenden Gerbereien und enthalten als frisch hergestellte Brühen noch keine Säure.

Nr. 3 und 4 sind zwei Gerbebrühen aus einer Riemenledergerberei.

Nr. 5 eine gute Sauerbrühe, in der Hauptsache aus Eichensauerlohe gewonnen, die in der Lehrgerberei der deutschen Gerberschule zur Anstellung der Schwellfarben für die geschwitzten Sohlleder gedient hat.

In 100 cc sind enthalten Gramm:

	1	2	3	4	5
Gerbende Stoffe	2,560	2,798	0,676	0,743	0,234
Organische Nichtgerbstoffe	1,670	0,199	0,743	0,899	0,796
Mineralstoffe	0,350	0,039	0,120	0,150	0,164
	4,580	3,036	1,539	1,792	1,194
Gesammtsäure	—	—	0,163	0,206	0,426
Zucker	0,220	0,006	0,050	0,043	0,042

Bei den beiden Extractbrühen tritt der höhere Zuckergehalt der Brühe aus Eichenholz, gegenüber dem ausserordentlich geringen Zucker-

gehalt der reinen Quebrachoholzbrühe, sehr charakteristisch hervor. Die beiden Riemenlederbrühen sind ganz normale Brühen, bei denen die Zucker- und Säuregehalte zu einander im umgekehrten Verhältniss stehen. Sehr charakteristisch ist die Zusammensetzung der Sauerbrühe mit dem verhältnissmässig geringen Gehalt von gerbenden Stoffen und hohen Gehalt an organischen Nichtgerbstoffen, dabei ist der Säuregehalt sehr hoch und der Zuckergehalt ein mittlerer, so dass aus dem vorhandenen Zucker bei fortgehender Gährung noch weitere Säure entstehen könnte. — Aus einer Eichenlohe wurde eine frische Brühe hergestellt, die mit 0,221 Proc. Gerbstoffgehalt als schwache Gerbebrühe gelten konnte. Den 9. Juli wurde diese Brühe mit etwas Weissbeize versetzt, sie blieb bis zum 21. Juli stehen, wo sich eine bedeutende Abnahme des Zuckergehaltes und das Vorhandensein von Säure zeigte, die in der süssen Brühe nun entstanden war. Der Gerbstoffgehalt der Brühe blieb dabei unverändert. — Ein ganz ähnlicher Versuch wurde mit einer frischen Eichenlohbrühe gemacht, die mit Sauerbrühe gemischt wurde und vom 22. bis zum 30. Juli stehen blieb. In dieser Zeit hatte die ursprünglich vorhandene Säure zugenommen, während der Zuckergehalt abgenommen hatte. Auch hier blieb der Gerbstoffgehalt unverändert. Diese Verhältnisse sind aus folgenden Zahlen zu ersehen:

100 cc enthalten Gramm:

	I		II	
	9. Juli	21. Juli	22. Juli	30. Juli
Gerbende Stoffe	0,221	0,218	0,192	0,190
Organische Nichtgerbstoffe	0,147	0,100	0,183	0,155
Mineralstoffe	0,020	0,020	0,032	0,035
	0,388	0,338	0,047	0,380
Säure	0,000	0,025	0,056	0,069
Zucker	0,066	0,006	0,033	0,011

Zu einem weiteren Versuch wurde aus Eichen- und Fichtenlohe gewonnene Sauerbrühe aus einer Tharander Gerberei genommen, dieselbe wurde filtrirt und in 3 *l* des Filtrates etwa 10 g reiner Traubenzucker gelöst. Diese Flüssigkeit blieb vom 29. Juli bis zum 6. August stehen und wurde in dieser Zeit mehrmals untersucht. Dabei ergab sich nachstehendes Resultat: s. Tabelle S. 1112.

Denkt man sich von der ursprünglichen Sauerbrühe die zugesetzte Zuckermenge abgezogen, so hat dieselbe eine ganz ähnliche Zusammensetzung wie die aus der Lehrgerberei untersuchte Sauerbrühe, sie ist dabei aber noch etwas reicher an Säure. Vom 29. Juli bis zum 6. August ist die Menge der gerbenden Stoffe, der Mineralstoffe und der Säure so gut wie unverändert geblieben, der Zucker ist dagegen bis auf einen geringen Rest verschwunden, und nahezu um denselben Betrag hat die Menge der organischen Nichtgerbstoffe in der Brühe abgenommen. Man

100 cc enthalten Gramm:

	29. Juli	30. Juli	1. August	4. August	6. August
Gerbende Stoffe	0,240	0,240	0,240	0,240	0,244
Organische Nichtgerbstoffe	1,401	1,360	1,254	1,099	1,095
Mineralstoffe	0,187	0,187	0,189	0,189	0,188
	1,828	1,787	1,683	1,528	1,527
Säure	0,453	0,461	0,453	0,440	0,436
Zucker	0,415	0,350	0,237	0,055	0,053

ersieht daraus, dass Zucker zersetzt worden ist, ohne dass eine weitere Säurebildung eingetreten ist. Der Zucker muss dabei zum grössten Theil in gasförmige bez. flüchtige Zersetzungsproducte aufgelöst worden sein, das ist mit Sicherheit aus der entsprechenden Abnahme der Gesammtmenge der organischen Nichtgerbstoffe zu entnehmen. Warum in dem vorliegenden Falle, bei reichlich vorhandenem Zucker, aus demselben keine weitere Säurebildung eingetreten ist, darüber lassen sich nur Vermuthungen aussprechen. Ein Fehlen der hierzu nöthigen Fermente in der Sauerbrühe ist nach den Hänlein'schen Untersuchungen doch nicht gut anzunehmen, und es wäre das Nächstliegende, den Stillstand der Säurebildung durch ein in der Brühe bereits vorhandenes Maximum an Säure zu erklären. Dem würde die Thatsache entsprechen, dass nach den vielfachen Säurebestimmungen in Gerbebrühen etwa 0,5 Gesammtsäure in 100 cc wirklich das Maximum ist, das in denselben gefunden wurde. Damit stehen aber Angaben von anderer Seite her nicht im Einklang, und es muss die Beantwortung dieser Frage daher weiteren Versuchen vorbehalten bleiben. Jedenfalls ersieht man aus dem Versuche, dass die Zersetzung des Zuckers in Gerbebrühen nicht nothwendig immer von Säurebildung begleitet sein muss, sondern dass diese Zersetzung unter Umständen auch nach anderen Richtungen hingehen kann. Wie hier der Zucker, ohne dass Säurebildung eingetreten war, in gasförmige und flüchtige Endproducte aufgelöst worden ist, so müssen auch im Laufe des Gerbeprocesses ganz regelmässig grosse Mengen der in den Brühen gelösten organischen Nichtgerbstoffe zerstört werden. Es ergibt sich das ebensowohl aus Versuchen, wie auch aus der genaueren Betrachtung eines gerberischen Betriebes, in welchem die ausgenutzten Brühen, wie häufig geschieht, nicht fortgeworfen, sondern immer wieder von Neuem zu Extractionen benutzt werden. Fände die Auflösung und Zersetzung der organischen Nichtgerbstoffe nicht statt, so müssten dieselben sich im Laufe der Zeit in den Brühengängen der Gerbereien in viel höherem Maasse anhäufen, als das thatsächlich der Fall ist.

Wie sich aus folgenden Zahlen ergibt, ist der Zuckergehalt in den Ledern oft ein ganz verschwindender, derselbe steigt nur sehr selten

auf 1 Proc. und etwas mehr. In der folgenden Zusammenstellung beziehen sich die Zahlen auf den lufttrockenen Zustand mit dem durchschnittlichen Wassergehalt von 18 Proc. Bei den Riemenledern und Oberledern, die im fertigen Zustande immer mehr oder weniger gefettet sind, hat man von dem unmittelbaren Analysenergebniss das Fett zuerst abgezogen und die übrigen Zahlen dann auf den lufttrockenen Zustand mit 18 Proc. Wasser berechnet. Dabei ist angenommen, dass das Leder im lufttrockenen ungefetteten Zustand 0,82 Proc. Fett enthält. Die Zuckergehalte bei Riemenledern und Oberledern beziehen sich also auf den lohgaren ungefetteten Zustand mit demselben Wassergehalt wie bei den übrigen Ledern, und im fertigen gefetteten Zustande müssen die Zuckergehalte daher für diese Ledersorten im Allgemeinen noch etwas kleiner ausfallen, als die folgende Tabelle ergibt.

Art der untersuchten Leder	Anzahl der Analysen	Zuckergehalt Proc.		
		Minimum	Maximum	Mittel
1) Rheinische Sohlleder, reine Eichengerbung, altes Grubensystem	18	Spur	0,39	0,13
2) Sohlleder, alte Grubengerbung, Eichenlohe und Fichtenlohe, ohne oder mit nur sehr geringem Zusatz fremder gerbstoffreicherer Gerbmaterialien	9	0,02	0,27	0,13
3) Sohlleder, gegerbt unter Zuhilfenahme fremder gerbstoffreicherer Gerbmaterialien bez. unter Zuhilfenahme von stärkeren Extractbrühen	13	0,05	0,25	0,13
4) Sogen. Norddeutsche Sohlleder	5	0,16	0,36	0,28
5) Oesterreichische Sohlleder: Terzen und ein Pfundleder	11	0,30	1,39	0,66
6) Diverse Sohlleder	18	Spur	0,99	0,19
7) Vacheleder, deutsche in der Hauptsache .	26	Spur	1,07	0,29
8) Vacheleder, nach englischem System gegerbt	10	0,05	0,75	0,31
9) Riemenleder, deutsche	13	Spur	0,65	0,12
10) Riemenleder, englische, belgische, russische	9	Spur	0,50	0,17
11) Oberleder: Fahlleder (Rindleder) . . .	10	Spur	0,31	0,13
12) Oberleder: Kipse	5	Spur	1,22	0,37
13) Oberleder: Rossleder	7	Spur	0,17	0,11
14) Oberleder: Kalbleder	17	Spur	0.48	0,15

Nimmt man den Durchschnitt aus den 14 Klassen der untersuchten Leder, so erhält man die Zahl 0,26 Proc. als Durchschnitt, berechnet man dagegen aus den 171 Lederanalysen das richtige arithmetische Mittel, so erhält man 0,22 Proc. Hiernach kann man für die unbeschwerten lohgaren Leder als Durchschnitt einen Zuckergehalt von 0,25 Proc. annehmen, wobei Schwankungen von Spuren an Zucker bis zu etwa rund 1,40 Proc. vorkommen können. Bei Ledern, die nachweislich beschwert waren, hat man Zuckergehalte von 1,50 bis etwa

16 Proc. gefunden. Es ist daher in den meisten Fällen sehr leicht, das Vorhandensein einer Zuckerbeschwerung schon durch die Zuckerbestimmung allein nachzuweisen, und Schwierigkeiten können nur entstehen, wenn der Zuckerzusatz ein sehr geringer gewesen ist, so dass der Gehalt nicht viel über das Maximum steigt, das bei normalen Ledern vorkommen kann.

Leim. Gewinnung von Leim aus Knochen mittels Schwefligsäure nach W. Grillo und M. Schröder (D. R. P. Nr. 79 156). Die Knochen können sowohl im entfetteten als auch im unentfetteten Zustande zur Verarbeitung gelangen. Die Entfernung des Fettes durch Extraction ist jedoch insofern vortheilhaft, als damit zugleich viele riechende Stoffe entfernt werden und auch ausserdem die Poren der Knochen für das Eindringen der Schwefligsäure freier gelegt werden. Die vorherige mechanische Zerkleinerung der Knochen zu nussgrossen Stücken ist selbstredend für die Beschleunigung der Absorption und der Umsetzung von Nutzen. Zur Aufschliessung der Knochen mittels gasförmiger schwefliger Säure eignen sich grosse, luftdicht geschlossene Bottiche aus Holz, verbleite Kasten oder auch eiserne Cylinder. Der Process kann auch in thurmartigen Apparaten ausgeführt werden, welche von oben beschickt und unten von Zeit zu Zeit theilweise entleert werden. Bei verdünnten SO_2-Gasen ist die Anwendung einer grösseren Anzahl Apparate vorzuziehen, welche durch Rohrleitungen zu einer Batterie vereint sind. Die schweflige Säure passirt hier die ganze Reihe der Apparate, indem sie die einzelnen von unten nach oben durchstreicht. Hat das Knochenmaterial im ersten Apparat 10 bis 12 Proc. SO_2 aufgenommen, so wird derselbe ausgeschaltet und muss nun längere Zeit stehen, damit diejenige Menge SO_2, welche vorläufig nur durch Condensation festgehalten wird, noch durch innere, bisher nicht gesättigte Knochentheile chemisch gebunden wird. Arbeitet man mit 8 Apparaten, so werden 4 stets für die Absorption der schwefligen Säure verwendet werden können, während sich von den übrigen Apparaten 3 im Zustande der Ruhe nach der Absorption und einer im Stadium der Entleerung oder der Füllung befindet. Nach dem Ausschalten des Apparates I wird der Apparat V mit frischem Knochenmaterial eingeschaltet. Die SO_2-Gase durchstreichen alsdann die Apparate II, III, IV, V nacheinander, während VI, VII, VIII und I sich im Zustande der Ruhe befinden. Der am längsten stillstehende Apparat VI wird sodann entleert, mit frischen Knochen beschickt und hierauf an Stelle des ausscheidenden Apparates II eingeschaltet und so fort im stetigen Kreislauf nach dem Princip des Gegenstroms. — Ist die Grösse der Apparate derartig, dass jeder das Knochenmaterial für eine Tagesproduction fasst, so würde der Kreislauf immer in 8 Tagen beendet sein. Davon dienen 4 Tage zur Absorption, 3 zur Ruhe (behufs chemischer Bindung der oberflächlich condensirten SO_2) und 1 Tag zur Entleerung und Füllung. Diese Batterieapparate werden besonders da angebracht sein, wo keine reinen SO_2-Gase, sondern Gasgemische von SO_2 und indifferenten Gasen, wie die Verbrennungsgase von Schwefel, oder die

Röstgase von Schwefelkies angewendet werden sollen. Steht flüssige SO_2 zur Verfügung, so kann die Operation sehr einfach unter Druck in getrennten eisernen Cylindern ausgeführt werden. Man hat alsdann auf 100 hk Knochen nur 11 bis 12 hk flüssige SO_2 in den Apparat zu lassen und kann abwarten, bis die Bindung der SO_2 regelrecht erfolgt ist. Die sich aus den Knochen entwickelnde geringe Menge Kohlensäure ist, wenn der Druck zu hoch steigt, von Zeit zu Zeit durch ein Ventil abzulassen. Nach Beendigung der Umsetzung wird die Knochenmasse einem Vacuum ausgesetzt, um die noch vorhandene freie SO_2, welche bei der Entleerung des Apparats lästig sein würde, möglichst zu entfernen. An Stelle der flüssigen SO_2 kann auch die entsprechende Menge reiner SO_2-Gase mittels einer Pumpe in den Apparat gedrückt werden. Man würde auf 50 hk Knochen etwa 200 cbm reines SO_2-Gas gebrauchen. Nach der Entfernung aus den Absorptionsapparaten werden die Knochen zunächst 2 bis 3 Tage gewässert, um lösliche Salze und besonders auch durch die SO_2 löslich gewordene riechende und färbende Stoffe aus denselben zu entfernen. Hierauf findet das Versieden der Knochen zu Leimbrühe statt. Da eiserne Kessel wegen der sauren Eigenschaften der entstehenden Leimbrühe nicht gut anwendbar sind, bedient man sich hierzu offener Holzbottiche oder auch verbleiter Gefässe. Dieselben werden mit den Knochen beschickt und hierauf bis zu Bedeckung derselben mit Wasser gefüllt. Die Erwärmung auf 100° geschieht entweder mittels Dampfschlangen oder auch durch die directe Dampfeinführung am Boden des Gefässes. Da nach 2- bis 3stündigem Kochen die Hauptmenge der Leimsubstanz gelöst ist, lässt man am besten diese erste Brühe ab, damit durch längeres Kochen keine Zersetzung des Leims bewirkt wird. Man kocht dann nochmals mit frischem Wasser eine dünnere Brühe aus, welche mit der ersten in besonderen Klärbottichen vereinigt werden kann. Durch ein drittes Kochen lässt sich schliesslich eine ganz dünne Lösung erzielen, welche man zum Ansetzen der nächsten Knochenmenge benutzt. Hat man unentfettete Knochen verwendet, so wird man in den Klärbottichen zunächst die Trennung des sich an der Oberfläche abscheidenden Fettes von der Leimlösung bewirken müssen. Bei durch Extraction entfetteten Knochen fällt diese Manipulation selbstredend fort. — Es folgt sodann unter Umrühren die Neutralisation der noch heissen Leimbrühe mit Kalkmilch, um die gelösten Phosphate und Sulfite zu entfernen. Man kann hierzu eine Kalkmilch verwenden, welche etwa 10 Th. Aetzkalk auf 100 Th. Wasser enthält. Nach der Neutralisation bleibt die Leimbrühe einige Zeit ruhig stehen. Es erfolgt hierbei eine ganz vollkommene Abscheidung der ausgefällten Stoffe am Boden. Die klare, hellgelbe Leimlösung kann man abziehen oder rationeller mit Hilfe einer Filterpresse vom Niederschlag trennen. Die weitere Verarbeitung der Leimbrühe zu Tafeln geschieht nach bekanntem Verfahren durch Eindampfen in offenen Pfannen oder im Vacuum, Eingiessen in Formen, Abkühlen, Schneiden und Trocknen. Bei Verarbeitung von ganz frischen, hellen Knochen erhält man nach diesem Verfahren eine fast farb- und geruch-

lose Gelatine. Die Ausbeute an Leim beträgt je nach der Qualität des angewendeten Knochenmaterials 16 bis 24 Proc. — Der bei dem Kochprocess verbleibende Sulfit-Phosphat-Rückstand der Knochen wird getrocknet und unter leichtem Druck zu Pulver gemahlen. Die inneren nicht umgesetzten, noch harten Stücke der Röhrenknochen behalten hierbei ihren Zusammenhang und können durch Absieben vom Pulver getrennt werden. Dieselben haben (wahrscheinlich in Folge Wassermangels in den innersten Theilen der harten Knochen) nur 3 bis 4 Proc. SO_2 aufgenommen und können u. U. nochmals der Behandlung mit SO_2 ausgesetzt werden. Da sie jedoch nur etwa 10 Proc. der angewendeten Knochen ausmachen und nicht viel Leimsubstanz enthalten, kann man auch ohne grossen Verlust von der nochmaligen Behandlung Abstand nehmen, namentlich da der Stickstoff derselben auch als Dünger einen gewissen Werth hat. Der gemahlene Rückstand dürfte wegen des Sulfitgehalts nicht direct zu Düngezwecken verwerthet werden können. Man wird daher das Pulver in geschlossenen, mit Rührwerk versehenen Cylindern mittels Schwefelsäure aufschliessen, um unter Bildung von Superphosphat die Schwefligsäure in Gasform zu entfernen. Die entwickelte SO_2 wird wieder durch Einführung in die Absorptionsapparate zur Behandlung neuer Knochenmengen verwendet.

Zum Klären von Leimbrühen soll man nach P. C. Hewitt (D. R. P. Nr. 85 340) der aus dem Kessel kommenden Leimlösung eine albuminhaltige Lösung von Caseïn zusetzen und diese, unter fleissigem Umrühren des Gemisches, durch Neutralisiren unter gleichzeitigem Erhitzen zum Gerinnen bringen. Thierisches Caseïn wird mit verdünntem Kalkwasser in Lösung gebracht, wobei der Kalk etwas unter 5 Proc. des Gewichtes des Caseïns beträgt. Pflanzliches Caseïn wird aus den betreffenden Pflanzen durch eine verdünnte Lösung von Aetznatron ausgezogen. Beide Lösungen von Caseïn sind sonach alkalisch und müssen, je nachdem es der alkalische, neutrale oder saure Zustand des Leims erfordert, in geeigneter Weise neutralisirt werden. Zum Ansäuern ist eine Säure zu nehmen, deren Salz für das Endproduct unschädlich ist. Zum Klären werden die Caseïn- und die Leimlösung im ungefähren Verhältniss 1 : 1000 zusammengegeben; die Mischung wird alsdann neutralisirt. Das Caseïn verbindet sich mit den Unreinigkeiten im Leim und scheidet sie aus, was durch Erwärmen befördert werden kann. Hierzu wird zweckmässig ein Trog angewendet, dessen Boden mit Dampfschlangenrohren versehen ist. Nach Beendigung der Ausscheidung wird die Flüssigkeit filtrirt.

Zur Herstellung von Leimtafeln. Nach P. C. Hewitt (D. R. P. Nr. 83 968) wird ein endloses Leimband mittels einer Fördervorrichtung unter Messern, welche es in der Längs- und Querrichtung zerschneiden und in einzelne Tafeln zerlegen, hindurch- und Netzrahmen zugeführt, welche durch eine geeignete Vorrichtung in regelmässigen Zwischenräumen an den Endpunkt der obigen Fördervorrichtung gebracht werden.

Schuppenförmige Gelatine. Nach E. S. Spencer (D. R. P. Nr. 79400) wird Gelatine in der Form von Platten oder in sonstiger fester, trockener Beschaffenheit gekörnt oder gestossen, und nach dem Absieben bez. nach der Entfernung des feinen Pulvers werden die gröberen Körner zwischen glatten Walzen oder mit Hilfe anderer geeigneter Vorrichtungen gepresst, so dass die Körner zu dünnen Schuppen oder Häutchen zerdrückt werden.

Verfahren zum Kühlen von Leim und zur Herstellung von Leimtafeln von P. C. Hewitt (D. R. P. Nr. 81285) besteht darin, dass man den flüssigen Leim auf zwei oder mehr Kühlcylinder bringt, welche sich alle in derselben Richtung drehen und möglichst dicht aneinander angeordnet sind, wobei stets der eine Cylinder dem folgenden den abgekühlten Leim überliefert, bis letzterer vollständig abgekühlt und erstarrt ist.

Zum Trocknen von Leim wird nach H. Allenbach (D. R. P. Nr. 80810) die warme, flüssige Gelatine auf ein endloses Metallband geleitet, welches über Dampftrommeln gespannt ist.

Zur Herstellung eines Bindemittels für Leimfarben wird nach Hastrup & Cp. und J. A. T. Clasen (D. R. P. Nr. 80537) Leim etwa 14 Stunden in kaltem Wasser aufgequellt und, nachdem die aufgequellten Tafeln aus dem Wasser herausgenommen und in ein Kochgefäss gebracht sind, so lange erhitzt, bis das Ganze eine gleichmässig dickflüssige Masse geworden ist.

Verfahren zur Bestimmung der Bindekraft von Leim von G. Seeligmann (D. R. P. Nr. 80494) beruht auf der Erkenntniss, dass die Bindekraft eines Leimes proportional derjenigen Wassermenge ist, welche eine in einer Schwerlinie festgehaltene Leimtafel aufnehmen muss, um an der Auflagerungsstelle unter dem Einfluss des beiderseits derselben allmählich wachsenden Gewichts bei wachsender Quellung und Lockerung aufzureissen oder durchzubrechen.

Untersuchung von Leim beschreibt W. Fahrion (Z. angew. 1895, 529).

Abfallverwerthung, Dünger.

Gewinnung von Fett und Leim aus thierischen Abfällen nach R. Henneberg (D. R. P. Nr. 82872). Bei dem in Pat. 57439 beschriebenen Verfahren muss das Abscheiden des Fettes, sowie das Eindampfen der Leimbrühe in besonderen unabhängigen Apparaten vorgenommen werden, welche einer besonderen Wartung bedürfen. Nach vorliegendem Verfahren kann man dagegen das gesammte Arbeitsverfahren, also die Durchdämpfung des zu verarbeitenden Materials, die Gewinnung reinen Fettes und die Eindampfung des Leimwassers, gleichzeitig in einem und demselben Apparat vornehmen. Zu diesem Zweck wird, wie aus Fig. 182 (S. 1118) zu ersehen, das Rohr *d*, durch welches die Flüssigkeit aus dem Behälter *A* nach dem Behälter *B* überströmt, am oberen Ende mit einer

genügend grossen Oeffnung *i* versehen, während das untere Ende des Rohres bis nahe auf den Boden des Gefässes hinabreicht. Wenn nun nach Oeffnen des Ventils *e* die mit Dampf vermischte Flüssigkeit aus dem Behälter *A* nach dem Behälter *B* überströmt, wird der Dampf durch die Oeffnung *i* austreten und durch das Rohr *h* nach dem Condensator *C* gelangen, während die Flüssigkeit selbst im Rohre *d* ruhig nach unten fliesst und sich am Boden des Gefässes in Fett und Leimwasser scheidet, ohne wie bisher durch den Dampfstrom erhitzt und durcheinander gerührt zu werden. Die Abscheidung des Dampfes kann auch noch auf andere Weise erfolgen. Bei der in Fig. 183 dargestellten Anordnung wird z. B.

Fig. 182.

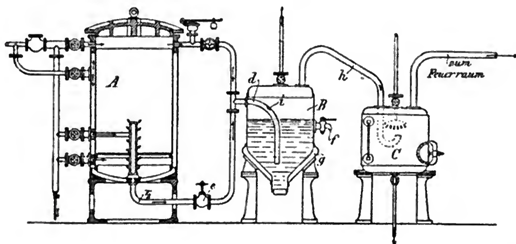


Fig. 183.

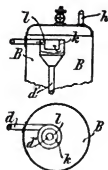
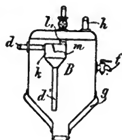


Fig. 184.



das Rohr *d* seitwärts in einen Kessel *k* eingeführt, in dessen Deckel das weite offene Rohrstück *l* eingesetzt ist, während vom unteren Ende des Kessels das Rohr d^1 bis nahe auf den Boden des Gefässes herabreicht. Das durch das Rohr *d* tangential einströmende Gemenge von Dampf und Flüssigkeit streicht an den Wänden des Kessels *k* entlang, wobei sich der mitgerissene Dampf von der Flüssigkeit abscheidet; letztere fliesst durch Rohr d^1 nach unten, während der Dampf durch das Rohrstück *l* nach oben austritt und dann durch das Rohr *h* in den Condensator *C* strömt. — Bei der Ausführungsform (Fig. 184) ist in dem Kessel *k* eine Prellplatte *m* angeordnet, gegen welche das seitwärts durch das Rohr *d* eintretende Gemisch von Dampf und Flüssigkeit strömt, wobei eine Trennung des Dampfes von der Flüssigkeit stattfindet, welche durch das Rohr d^1 nach unten fliesst, während der Dampf um die Prellplatte herumstreicht und durch die Oeffnung l^1 nach aussen tritt. Natürlich könnte die Abscheidung des Dampfes von der Flüssigkeit auch noch auf andere Weise erfolgen. Nachdem in dem unteren Theil des Gefässes *B* eine völlige Abscheidung

des Fettes von dem Leimwasser stattgefunden hat, wird das Fett durch den Hahn *f* abgelassen und das zurückbleibende Leimwasser in dem Gefäss *B* selbst eingedampft. Zu diesem Zwecke ist am unteren Ende des Gefässes *B* eine Heizvorrichtung angebracht, z. B. ein Dampfmantel *g*. Mittels dieser Heizvorrichtung wird das in dem Gefäss *B* enthaltene Leimwasser zum Sieden gebracht und völlig eingedampft. Die sich hierbei entwickelnden Dämpfe strömen durch das Rohr *h* in den Condensator *C*, in welchem sie völlig niedergeschlagen werden. Das Eindampfen geht auf diese Weise vollständig geruchlos vor sich. Als Rückstand verbleibt die im Leimwasser enthaltene stickstoffhaltige Trockensubstanz, welche durch eine passend angebrachte Oeffnung aus dem Gefäss *B* herausgenommen werden kann. — Die Neuerung hat also den grossen Vortheil, dass der Dämpfprocess im Gefäss *A* in keiner Weise durch das Eindampfen im Gefäss *B* beeinflusst wird, vielmehr können beide Arbeiten gleichzeitig betrieben werden, nur muss der Condensator leistungsfähig genug sein, um sowohl den aus dem Gefäss *A* abströmenden, als auch den in dem Gefäss *B* aus dem Leimwasser entwickelten Dampf gleichzeitig niederschlagen zu können. — Während die Producte des durch D. R. P. Nr. 57 439 geschützten Apparates in trockener Knochen- bez. Fleischsubstanz, Fett und Leimbrühe bestehen, enthalten die Producte des vorliegenden Apparates nur Fett und sämmtliche im Cadaver vorhandenen festen Substanzen. Durch die unschädliche Beseitigung des leicht faulenden Leimwassers ist aber ein wichtiger hygienischer Vortheil erreicht, ohne dass das Arbeitsverfahren im Uebrigen etwas von seinen Vorzügen, namentlich mit Bezug auf Geruchlosigkeit des Verfahrens, eingebüsst hätte.

Apparat zur Gewinnung von Leim, Fett und Dungpulver aus thierischen Stoffen von E. Reuther (D. R. P. Nr. 82 246; vgl. Z. angew. 1895, *558), — Apparat zur Verarbeitung von Fischabfällen nach J. Ch. W. Stanley und W. Hughes (D. R. P. Nr. 83 384).

Verarbeitung thierischer Cadaver. F. Otte (D. R. P. Nr. 81 493) empfieht einen feststehenden, mit Dampfmantel und im Innern mit einer drehbaren Siebtrommel versehenen Apparat zur Verarbeitung thierischer Cadaver und von Fleischabfällen, gekennzeichnet durch eine an dem äusseren Umfange der Siebtrommel angebrachte Transportschnecke zum Herausbefördern des durch eine in der Siebtrommel liegende Walze zerkleinerten Dungmehls.

Zur Herstellung von Klebstoffen fällt man nach A. Mitscherlich (D. R. P. Nr. 82 498) eine Lösung der Keratinsubstanzen (Horn, Hufe, Klauen, Haare u. dgl.) durch Sulfitzellstoffablauge oder den daraus erhältlichen Gerbstoff in saurer Lösung und löst die gefällte Keratingerbstoffverbindung in verdünnter Sodalösung auf. In einem eisernen Kessel mit etwa 5 cbm Inhalt, welcher mit den nöthigen Armaturen und Mannlöchern zum Einfüllen und Entleeren und auch mit Vorrichtungen, um heisses Wasser und Dampf aus einem Dampfkessel

hineinzupressen, versehen ist, befindet sich eine Auskleidung von Mauerwerk und Blei. In diesen Kessel werden Hornabfälle hineingeschüttet. Nach Verschliessen des Kochers wird nun zunächst heisses Wasser in denselben hineingelassen und dieses, wenn nöthig, noch durch Dampf bis zur Temperatur von zweckmässig 110 bis 140° erhitzt. Nach ungefähr 6 Stunden stärkeren Erhitzens enthält das Wasser mindestens 3 Proc. Horn gelöst. Durch einen Dampfstrom wird die richtige Temperatur aufrecht erhalten. Das Horn u. s. w. wird nun durch Wasser unter Erneuerung des letzteren im Kocher unter vollständiger Erweichung allmählich bis auf einen in Wasser unlöslichen schlammigen Rückstand aufgelöst, welcher, nachdem zweckmässig ein mehrmaliges Nachfüllen von Horn stattgefunden hat, zeitweilig aus dem Kessel entfernt wird. Dieser Schlamm, wenn er noch grössere Mengen ungelösten Horns enthält, bedarf einer besonderen Behandlung. Er wird entweder wieder zum Lösen in den Kocher gebracht oder durch verdünnte (2 Proc.) Natronlauge unter häufigem Umrühren und bei dickeren Massen unter Erwärmung gelöst. In gleicher Weise können auch die ursprünglich in Anwendung kommenden Körper, besonders solche, die in Wasser schwierig zu lösen sind, schnell gelöst werden. In grossen Bottichen wird nun weiter zu diesen Lösungen unter Zusatz von Säure oder säurehaltigen Körpern, z. B. schwefelsaurer Thonerde, Ablauge von der Sulfitzellstofffabrikation oder nur der Gerbstoff von derselben geschüttet, bis keine Fällung mehr entsteht. Die Menge der Ablauge richtet sich nach der Menge des gelösten Horns, z. B. auf ein Maass einer 5proc. Lösung in der Regel $^1/_2$ Maass der gewöhnlichen Ablauge von 1,05 spec. Gew. Die in den Bottichen durch den Gerbstoff entstandene Fällung setzt sich schnell ab. Diese Lösung und Fällung von Horn oder auch des angegebenen Schlammes lassen sich zur Herstellung der Gerbstoffverbindung sehr vereinfachen, wenn die Hornkörper in sehr fein vertheiltem Zustande vorhanden sind. Sie werden in hohe, unten mit Siebvorrichtung versehene Bottiche geschüttet und die zur Bildung von Gerbstoffverbindungen angegebenen Flüssigkeiten (Sulfitlauge) von unten hindurchgelassen. Der ganze Bottich bleibt stets mit Flüssigkeit gefüllt und es findet nur langsames Durchfliessen statt, damit der Gerbstoff der Ablauge möglichst aufgenommen wird. Aus dem einen Bottich geht die Flüssigkeit, wenn sie noch Gerbstoff enthält, in einen zweiten ebenso gefüllten hinein. Ist in dem ersten überall der Hornkörper vollständig in die Gerbstoffverbindung verwandelt (durch seitliche Stutzen des Bottichs können stets Proben entnommen werden), was durch Lösbarkeit des Körpers in verdünnter Soda erkannt wird, so wird der Bottich geleert, mit neuem Stoff gefüllt und die Operation in gleicher Weise, nur mit dem Unterschiede fortgesetzt, dass der bisherige zweite Bottich der erste wird und der neugefüllte der zweite. Die Fällung, sowie die anderen Verbindungen des Gerbstoffes lösen sich sehr wenig in Wasser, aber meist schon kalt in sehr verdünnten kohlensauren Alkalien (Soda) auf. Diese Flüssigkeiten können nach der Concentration als Kleb- oder

Appreturmittel verwendet werden oder werden auch durch geringen Zusatz von Säure oder sauren Salzen oder auch Thonerdesalzen aus der Lösung für sich gefällt und als Klebmittel benutzt.

Darstellung fein zertheilter Kohle durch Verkohlung von Blut, Fleisch u. s. w., auch alkalischer Pflanzenauszüge geschieht nach Brandenburg & Cp. (D. R. P. Nr. 81 887) in der Art, dass man bei der üblichen Verkohlung die Temperatur auf etwa 500° hält und die vollständige Verkohlung durch Behandlung mit Schwefelsäure herbeiführt. — Ist beim Erhitzen auf 500° keine nennenswerthe weitere Reaction zu bemerken, so wird der Ofen entleert und das Gut nach dem Erkalten auf etwa 300° in Posten in Schwefelsäure eingetragen, in welcher leicht die vollständige Verkohlung und die Auflösung des Hauptantheiles der Verunreinigungen sich vollzieht. Nach Abpressen der Säure und mehrmaligem Auswaschen mit Wasser wird die Kohle in heisse Kali- oder Natronlauge eingetragen. Mit dieser wird sie 2 Stunden lang gekocht. Nunmehr wird die Lauge abgepresst und zuerst mit Lauge, dann mit Wasser und schliesslich mit etwas verdünnter Salzsäure und dann wieder mit Wasser ausgewaschen, bis keine Reaction auf Chlor oder Schwefelsäure mehr stattfindet. Das Product wird, wenn erforderlich, mit concentrirter heisser Salzsäure und dann mit Wasser nochmals ausgewaschen, da das Eisen sehr oft hartnäckig festgehalten wird, namentlich dann, wenn bei der Verkohlung ein Fehler begangen war, indem zu scharf geheizt wurde. Der bei etwa 500° erhaltene Rückstand von den alkalischen Pflanzenauszügen wird zunächst mit Wasser von dem Alkali befreit und ist dann in getrocknetem Zustande in Schwefelsäure einzutragen.

Desinfectionsmittel von H. v. Domarus (D. R. P. Nr. 82 580) besteht aus Torfmull, gemischt mit Chlorcalcium.

Fabrikabwässer werden besprochen (Z. angew. 1895, 156).

Selbstreinigung der Oder bespricht F. Hulwa (Z. Zucker. 1895, 137).

Abwasser von Zuckerfabriken. Die ungarischen Zuckerfabriken haben an das Ministerium eine Denkschrift gerichtet, welche zu folgenden Schlüssen führt.

1. Euer Excellenz wollen generelle Vorschriften über Anlagen von Reinigungsvorrichtungen nicht ins Auge fassen, vielmehr geneigtest anordnen, dass von Fall zu Fall, je nach speciellen und localen Verhältnissen und Vorbedingungen, durch eine eingehende Prüfung, unter Zuziehung von Sachverständigen aus dem Kreise der Zuckerindustriellen, die zweckentsprechendste und billigste Lösung der Frage festgestellt werde, wobei für diejenigen Fabriken, welche heute schon derartige Anlagen besitzen, oder deren locale Verhältnisse derartige sind, dass ihre Abwässer zu berechtigten Klagen keinerlei Veranlassung bieten, der status quo als genügend zu betrachten wäre.

2. Euer Excellenz wollen bei der Regelung der Abwässer diejenigen Zuckerfabriken, deren bestehende Anlagen sich als ungenügend erweisen, für die behördlichen Vorschriften die folgenden Normen anordnen: a) die Condensationswässer erfordern keine Reinigung. b) Die Schwemm- und Spülwässer sind auf mechanischem Wege durch Absatzbassins zu reinigen. c) Abflusswässer der Schnitzelpresse und Diffusion, sowie Spodium- und Osmosewässer sind unter möglichster

Berücksichtigung der bezüglichen Wünsche der betreffenden Fabrik entweder auf dem Wege der Berieselung oder auf chemischen Wege zu reinigen. d) Für Fabriken, welche an Flüssen liegen, welche in ihrem Laufe mehr als das fünfzigfache Quantum der jeweilig abfliessenden, unter c) angeführten Abwässer der Fabrik mit sich führen, entfällt die Reinigung der Abwässer.

Knöllchenbakterien der Leguminose untersuchten F. Nobbe, L. Hiltner und E. Schmid (Landw. Vers. 45, 1); für die Stickstoffernährung der Pflanzen sind diese Untersuchungen sehr vortheilhaft, — Aufnahme von freiem Stickstoff durch die Pflanzen besprachen F. Nobbe und L. Hiltner (das. S. 155).

Nach H. J. Merck & Cp., Hamburg, ergab sich die Durchschnittseinfuhr der fünfjährigen Zeitperioden wie folgt (Centner):

	Der Jahresdurchschnitt ergab in den 5jähr. Perioden von			Dagegen die letzten 3 Jahre		
	1878 bis 1882	1883 bis 1887	1888 bis 1892	1892	1893	1894
Peru-Guano . .	200 000	70 000	95 000	74 000	148 000	260 000
Phosphat-Guano .	950 000	450 000	300 000	22 000	57 000	70 000
Mineralphosphate	230 000	560 000	900 000	1 467 000	2 156 000	2 487 000
Knochenasche u. -Kohle . . .	230 000	360 000	500 000	486 000	500 000	497 000
Fisch-Guano . .	66 000	70 000	78 000	98 000	136 000	148 000
Fleisch- und Knochenmehl .	85 000	85 000	244 000	230 000	281 000	372 000
	1 761 000	1 595 000	2 117 000	2 557 000	3 278 000	3 834 000

Holzconservirung u. dgl.

Holzimprägnirung. Th. H. Norton (J. Amer. 1895, 361) hat die bis jetzt angewandten Methoden für die Imprägnirung von Holz, welche angewandt sind, um dasselbe feuerbeständig zu machen, geprüft. Er empfiehlt besonders die Anstrichmasse der United Asbestos Co., bestehend aus Wasserglas-Natriumalbuminat und Asbest. Ein dreifacher Anstrich entsprechend 850 g für 1 qm wird angewandt. Als Imprägnirung erwies sich das Kochen in einer 16proc. Lösung von Ammoniumphosphat als sehr empfehlenswerth. Absorbirt werden von 1 cbm 75 k.

Um das Schwinden des Holzes zu beschleunigen, erhitzt man nach A. de Sainte-Marie (D. R. P. Nr. 83 973) das zu behandelnde Holz in einer concentrirten Lösung eines Salzes (Chlorcalcium, Chlormagnesium, Nitraten oder Acetaten der Alkalien), z. B. in einer Lösung von 1 Th. Chlorcalcium in $^2/_3$ Th. Wasser, welche man bis auf 170° erhitzen kann, $^3/_4$ bis 3 Stunden z. B. auf 120°. Das Holz wird hierbei nur oberflächlich in der äusseren, später zu entfernenden Schicht imprägnirt und erfährt durch die Wirkung der concentrirten Salzlösung Wasserentziehung und in Folge dessen eine entsprechende Verminderung seines Volumens und Gewichtes. Man kann das in das Holz eingedrungene Salz auch wieder durch kaltes oder warmes Wasser entfernen.

Die Vorrichtung zur Herstellung von Holzmaserdruck besteht nach Ch. Hummel (D. R. P. Nr. 79 529) aus einer gebogenen Eisenplatte, auf welcher das Maserirleder über einer Filzunterlage mittels zweier Klemmbacken befestigt wird. Unter Vermittelung einer auf die eine der beiden Klemmbacken einwirkenden Schraubenspindel kann das Leder nach Bedürfniss gespannt werden.

Herstellung künstlicher Fourniere beschreibt C. Köster (D. R. P. Nr. 78 692, 80 146 und 81 851).

Zur Herstellung von Mosaikplatten aus Buchenkopfholz wird nach F. Voy (D. R. P. Nr. 82 866) eine Imprägnirung des Holzes in einem Bade von Harz und Oel und von fäulnisswidrigen Salzen erst nach der Zusammensetzung und Verleimung der gebeizten und gefärbten Holzscheiben zu Mosaikplatten und nach ihrer mechanischen Bearbeitung ausgeführt. Man tränkt die fertigen vier-, sechs- oder achteckigen Mosaikplatten in einem Bade aus Harz, Leinöl und Spiritus, trocknet sie 36 Stunden bei 30°, tränkt sie darauf in einem Bade aus Borax, Borsäure, Kupfervitriol, Wasser und Schellack und Spiritus, und trocknet sie wieder.

Cementirung von Holz. Nach E. Gröbe (D. R. P. Nr. 80 426) wird das Holz mit einer Lösung von phosphorsaurem Kalk oder Thomasschlacke und schwefliger Säure getränkt, indem es in einem geschlossenen Gefäss zunächst luftleer gemacht und dann etwa 2 Stunden unter einem Druck von 6 bis 8 Atmosphären mit der erwähnten Lösung behandelt wird. Um die Wiedergewinnung der schwefligen Säure zu ermöglichen, trocknet man die Hölzer in geschlossenen Trockenkammern.

Zur Herstellung von Holz- und Marmoririmitation wird nach G. Grossheim (D. R. P. Nr. 80 024) ein entsprechend gemalter Grund mit bedrucktem oder bemaltem dünnen und transparenten Seidenpapier beklebt und dann gefirnisst oder überlackirt, um in Verbindung mit dem Grunde die Holz- oder Marmorimitation zu erzielen.

Einfluss des Wassergehaltes auf die Festigkeit des Holzes untersuchte J. Marchet (M. Gewerb. 1895, 204). Darnach ist die Druckfestigkeit des wassersatten Holzes um 55 bis 60 Proc. geringer, als die des lufttrockenen Holzes.

Neue Bücher.

H. Amsel: Ueber Leinöl und Leinölfirniss, sowie die Methoden der Untersuchung derselben. (Zürich, E. Speidel.) Pr. 1 Mk.

Vorliegender Sonderabdruck aus einem Bericht an die internationale Conferenz zur Vereinbarung einheitlicher Prüfungsverfahren in Zürich 1895 gibt eine Zusammenfassung der Untersuchungsverfahren. Verf. empfiehlt die Bestimmung der

1. Verseifungszahl,
2. Wasserreaction,
3. Trockenfähigkeit,
4. des in Alkohol Löslichen.

R. Benedikt und J. Lewkowitsch: Chemical Analysis of Oils, Fats, Waxes. (London, Macmillan & Cp.)

Das bekannte Buch von Benedikt liegt hier in wesentlich erweiterter englischer Bearbeitung vor; es sei empfohlen.

Bohm und Grohn: Ueber die Müllverbrennung in England und die in Berlin anzustellenden Versuche.

Der auf Anordnung des Magistrats zu Berlin gedruckte Reisebericht gibt einen sehr werthvollen Beitrag zur Frage der Beseitigung und Verwerthung städtischer Abfallstoffe.

J. Grossmann: Die Schmiermittel. Methoden zu ihrer Untersuchung und Werthbestimmung. (Wiesbaden, C. W. Kreidel.) Pr. 4,80 Mk.

Verf. bespricht die Reibung geschmierter Flächen, die Prüfung der Schmiermittel, die Auswahl der Schmieröle für die verschiedenen Gebrauchszwecke. Besonders berücksichtigt sind die Petroff'schen Arbeiten. Das Buch wird besonders den Chemikern von Nutzen sein, welche Schmieröle für Eisenbahnzwecke zu beurtheilen haben.

H. Joly: Technisches Auskunftsbuch für das Jahr 1894. (Berlin, Julius Springer.)

Auf 870 Seiten bringt hier Verf. eine grosse Anzahl von Notizen, Tabellen, Regeln, Formeln, Gesetzen, Verordnungen, Preisen und Bezugsquellen auf dem Gebiete des Bau- und Ingenieurwesens in alphabetischer Anordnung, die besonders jedem Betriebschemiker willkommen und nützlich sein werden.

A. Künkler: Die Maschinenschmierung, die Schmiermittel und ihre Untersuchung, nebst einem Anhange: Die Lieferungsbedingungen der deutschen Eisenbahnen. (Mannheim, Selbstverlag.) Pr. 5 Mk.

Die Zusammenstellung ist Allen zu empfehlen, welche Schmiermittel verwenden oder untersuchen bez. beurtheilen wollen.

H. Mayer: Das Harz der Nadelhölzer, seine Entstehung, Vertheilung, Bedeutung und Gewinnung. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 3 Mk.

Das mit Holzschnitten und 2 lith. Tafeln gezierte Buch ist für Forstmänner, Botaniker und Techniker bestimmt. Für Chemiker ist besonders der Abschnitt über die Gewinnung des Harzes empfehlenswerth.

v. Schröder und A. Sawadski: Wörterbuch der wichtigsten gerberischen Kunstausdrücke. Deutsch-Russisch. (Berlin, F. A. Günther.)

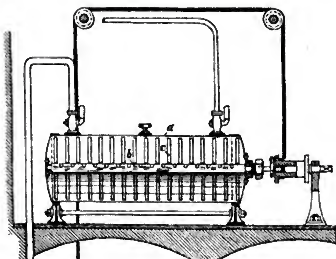
Recht beachtenswerth.

X. Gruppe.

Apparate.

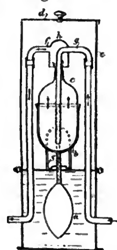
Gaslöthvorrichtung. Nach H. Müller (D. R. P. Nr. 83722) ist der geschlossene Cylinder *a* (Fig. 185) bis etwa zur Hälfte mit Benzin oder einem anderen flüssigen und leicht verdampfbaren Brennstoff angefüllt. In dem Cylinder *a* ist ein Rührwerk *b c* vorgesehen, welches durch die beim Entleeren eines Windgebläses *n* heruntersinkende Glocke *m* in Bewegung gesetzt wird und ein rasches Verdunsten des Brennstoffes verursacht. Die gleichzeitig aus dem Windgebläse ausströmende Druckluft wird in den Cylinder *a* geleitet und führt das in demselben entstandene Gasluftgemisch einem Löthkolben oder einer Stichflamme zu.

Fig. 185.



Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Gasen wird nach G. Pfeiffer (D. R. P. Nr. 78612) das zu untersuchende Gas durch das Rohr *g* (Fig. 186) in den Ballon *c* geführt, welcher lose in einen auf der hohlen Stange *s* des Schwimmers *a* angeordneten Korb *b* gelegt wird. Ueber dem Hals des Ballons *c* ist eine Haube *h* angebracht, von welcher das Abzugsrohr *f* ausgeht. Der Deckel *d* schliesst den Behälter *e* luftdicht ab. Das specifische Gewicht kann an der Scale der Stange *s* abgelesen werden.

Fig. 186.



Um Flüssigkeiten und Gase oder Dämpfe zu Verdampfungs-, Kühlungs-, Heiz-, Absorptions- und ähnlichen Zwecken in Wechselwirkung durch Berührung unter Druck und gegenseitige Verschiebung treten zu lassen, will E. Theisen (D. R. P. Nr. 78 749) die Flüssigkeit an der Innenseite eines Kegel- oder Cylindermantels entlang in dünner Schicht leiten und Gas oder Dampf in Form eines centrifugirten Stromes unter Druck gegen die auf dem Mantel befindliche Schicht hinweg leiten.

Apparat zur gegenseitigen Einwirkung von Flüssigkeiten und Gasen von G. Lunge und L. Rohrmann (D. R. P. Nr. 79 493). Entsprechend den früheren Angaben (J. 1890, 591) werden die Platten in den cylindrischen Thürmen durch ringförmige Träger in beliebigen Abständen von einander gehalten. Die Neuerung besteht nun darin, dass die ringförmigen Träger weggelassen und dafür kurze Ansätze als Plattenträger angewendet werden, wodurch die Anlage bedeutend billiger und — da die über einander gestellten ringförmigen Träger mit der cylindrischen Thurmwandung einen die Wärme schlecht leitenden Luftmantel einschlossen, welcher nun vermieden ist — auch besser kühlen wird. Es zeigen Fig. 187 den Verticalquerschnitt durch einen Theil des Plattenthurmes ohne Platten, Fig. 188 die Oberansicht desselben, Fig. 189 den Verticalquerschnitt durch einen Theil des Plattenthurmes mit eingelegten Platten, Fig. 190 die Oberansicht desselben, Fig. 191 einen Plattenausschnitt sammt Verschluss, Fig. 192 die Ober-

Fig. 187.

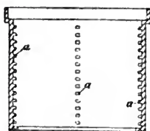


Fig. 188.

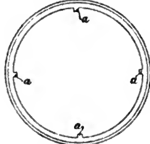


Fig. 189.

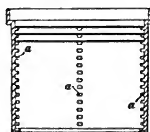


Fig. 190.

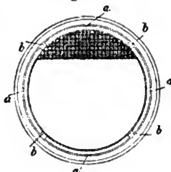


Fig. 191.

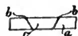
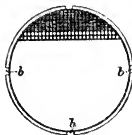


Fig. 192.



ansicht einer Platte. — Im Innern des Thurmes sind verticale Reihen kleiner Ansätze *a* angebracht, welche als Plattenträger dienen sollen. Die Platten sind mit auf diese Ansätze passenden Einschnitten *b* versehen, so dass die Platten in den Thurm eingelassen werden können. Nachdem die Platten bis auf die gewünschte Höhe herabgelassen worden

sind, werden dieselben gedreht, so dass die Einschnitte *b* neben die Ansätze *a* zu liegen kommen. Damit die in den Platten angeordneten Einschnitte *b* keine Veranlassung zur Bildung falscher Gaskanäle geben können, werden diese Einschnitte kegelförmig ausgeführt, die so ausgeschnittenen Stücke *c* gesammelt, gebrannt und später wieder in die Einschnitte *b* eingesetzt.

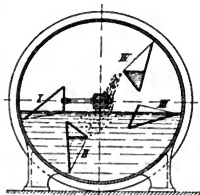
Das Verfahren, aus Gasgemischen Antheile desselben zu condensiren und in getrennten Fractionen abzuscheiden, von F. Windhausen (D. R. P. Nr. 80 710) besteht darin, das zu behandelnde Gasgemisch ohne Aenderung der Spannung zunächst durch zwei Reihen von Condensatoren hindurchzuführen und dasselbe dann zu comprimiren, während die comprimirten Gase entgegengesetzt den zugeführten Gasen durch die zweite und dann, in einem Expansionscylinder expandirt, durch die erste Reihe der Condensatoren zurückgeführt werden. Durch diesen Process werden in der ersten Reihe der Condensatoren die zugeführten Gase mittels der expandirten Gase abgekühlt, während sie, die zweite Reihe der Condensatoren durchströmend, die comprimirten Gase, bevor diese expandiren, gradweise vorkühlen. Auf diese Weise werden bei hinreichender Abkühlung, bei Vor- und Rückströmung des Gasgemisches, Antheile aus demselben in den einzelnen Condensatoren condensirt werden.

Apparat zum Behandeln von Flüssigkeiten mit Gasen von A. Vivien (D. R. P. Nr. 81 164) besteht aus einem oder mehreren spiralförmigen Rohren, die vorn und hinten in je eine Trommel münden. (Z. angew. 1895, *381.)

Apparat zum Zerstäuben von Flüssigkeiten behufs Behandlung derselben mit Gasen von A. Müller (D. R. P. Nr. 80 765; Z. angew. 1895, 381).

Zum Mischen breiiger oder flüssiger Massen mit Gasen ist nach F. Brandenburg (D. R. P. Nr. 78 672) ein rings geschlossener feststehender Behälter mit einer drehbaren Welle versehen, mit welcher einzelne gegen einander versetzte Schöpfgefässe fest verbunden sind (Fig. 193). Die Wirkung der Schöpfgefässe ist aus ihren verschiedenen Stellungen ersichtlich; es zeigt Stellung I ein Gefäss im Begriff, in die Masse einzutauchen, nachdem es vorher aus dem gaserfüllten Raum oberhalb der Masse Gas geschöpft hat. Stellung II zeigt das untergetauchte Gefäss und die bei dem Weiterdrehen entweichenden, die Masse nach oben durchdringenden Gasblasen. Stellung III zeigt das Gefäss beim Austreten aus der Masse, mit dieser gefüllt, und Stellung IV das Ausschütten derselben nach der weiteren Drehung der Welle, wodurch die Masse oder breiartige Flüssigkeit durch den gaserfüllten Raum gestürzt wird.

Fig. 193.



Apparat zum Entsäuern von Dämpfen und Gasen von A. Weickmann (D.R.P. Nr. 81773). Im Sammelbehälter *A* (Fig. 194) sind oben die Vertheilungsflächen *l* und *m* eingebaut, unten ein Rührwerk *C*. Die Gase werden durch Röhren *D* in den Behälter *A* eingeleitet und steigen durch die Vertheilungscolonne nach oben, während die alkalisch wirkende Flüssigkeit über die letzteren abtropft. Eine Pumpe *c* zieht die sich unten im Behälter sammelnde Flüssigkeit durch Saugrohr *d* ununterbrochen ab und führt sie durch Druckrohr *f* zur weiteren Benutzung oben in den Apparat wieder ein. *E* ist die Abzugsöffnung für die entsäuerten Gase oder Dämpfe, *a* der Einfülltrichter der alkalisch wirkenden Flüssigkeit in den Behälter. Durch die Abkühlung an den Wandungen des Gefässes condensiren sich die zu neutralisirenden Dämpfe oder Gase. Das Condensat sammelt sich unten im Behälter und mischt sich mit der alkalisch wirkenden Flüssigkeit, so dass bei ununterbrochenem Betriebe die letztere bald bis in die Vertheilungscolonne steigen würde. Um dies zu verhindern, ist zwischen der Oberfläche der Flüssigkeit und der Reactionscolonne eine kleine Heizschlange *g* vorgesehen, welche, wenn die Flüssigkeit zu hoch, d. h. bis zu ihr steigt, ver-

Fig. 194.

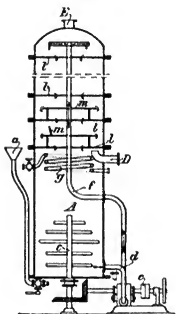
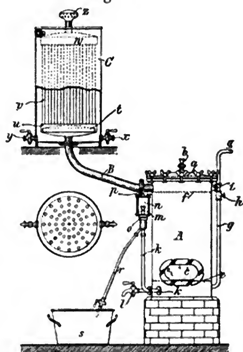


Fig. 195.



dampfend auf dieselbe wirkt; auf diese Weise soll ein Steigen der Flüssigkeit bis zur Reactionscolonne vermieden werden.

Vorrichtung zum Sättigen von Flüssigkeiten mit Salzen von R. Reichling (D. R. P. Nr. 80538; Z. angew. 1895, *324).

Auslaugevorrichtung für Farbholz, Lohe, Hopfen u. dgl. von E. Kallensee (D. R. P. Nr. 80463). Das Gefäss *A* (Fig. 195) ist ein einfacher, senkrecht stehender Kessel, der mit einem Deckel *a*, an dem sich ein Lufthahn *b* befindet, verschlossen ist. Nahe

am Boden besitzt er eine Entleerungsöffnung, die durch einen Deckel *c* verschlossen wird, im Kessel ist unten ein Senkboden und ein feines Sieb *e* und oben ein Senkboden *f* eingelegt. Das Dampfzuleitungsrohr *g* mündet einmal in den Raum oberhalb des Senkbodens *f* und dann in den Raum unterhalb des Siebbleches *e*. Der Dampfzugang wird durch Ventile *h* und *i* bez. durch einen Dreiweghahn geregelt. Aus dem unter *e* befindlichen Raume führt ein Rohr *k* mit einem Probirhahn *l* nach oben und endet in das Ueberlaufrohr *m*. Dieses Ueberlaufrohr mündet in einen mit dem Schauglas *n* ausgerüsteten Behälter *n*, der oben mit einem Lufthahn *p* versehen ist. Ein Rohr *r* führt von dem Behälter *o* nach dem Sammelgefäss *s*. Das zum Niederschlagsgefäss *C* führende Rohr *B* geht durch den Boden des Mantels hindurch und endet unterhalb einer Vertheilungskappe *t* in einen unteren Kühlraum *u*, der durch Kühlrohre *r* mit dem oberen Kühlraum *w* in Verbindung steht. Auf dem Gefäss *w* sitzt die Entlüftungskappe *z*, die an ihrer unteren Seite mit Löchern versehen ist. Diese Löcher verhindern die Druckbildung im Niederschlagsgefäss und lassen die zum Niederschlagen des Dampfes nöthige Luft zuströmen. Die beiden Kühlräume *u* und *w*, sowie die Rohre *v* sind vom Mantel des Gefässes umgeben, der mit Hähnen *x* und *y* versehen ist, die den Eintritt und Austritt des die Kühlräume und Röhren umspülenden Kühlwassers regeln. (Z. angew. 1895, *276.)

Auslaugeapparat von C. E. Grote (D. R. P. Nr. 83289) soll zum Auslaugen bez. Lösen fester Stoffe, zur Bereitung von gesättigtem Kalkwasser für Kesselwasserreinigungszwecke u. dgl. mehr dienen. Er besteht aus zwei über einander gesetzten cylindrischen Gefässen *A* und *B* (Fig. 196 u. 197). Im oberen Gefäss *A* hängt über einem festen, etwas gewölbten Boden *E* ein Siebkorb *C* mit mittlerer Bodenöffnung, um welche ein Siebrohr B^1 gestellt ist, das bis nahe zur Randhöhe des Korbes ragt. Durch diese Oeffnung im Boden *E* hindurch und über den Oberrand des Siebrohres B^1 emporstehend, ist ein Wasserleitungsrohr *D* eingeführt, welches oben in eine Brause endigt, welche in breitem Strahl das durchströmende Wasser über den Inhalt des Korbes ergiesst und ihn so auslaugt oder auflöst. Die hierdurch mit dem auszulaugenden oder aufzulösenden Stoffe sich mischende Flüssigkeit fliesst durch den Siebkorb ab, durch das mittlere Loch im Boden *E* auf den oberen, nach unten schwach kegelförmigen Deckel H^1 des Gefässes *B* und gelangt von da durch das in H^1 befindliche Loch nach dem kegelförmigen Mischbehälter *H*. In diesen sind abwechselungsweise tellerförmige und ringförmige Leit- oder Mischplatten *J K* eingesetzt, über welche die Flüssigkeit bald

Fig. 196.

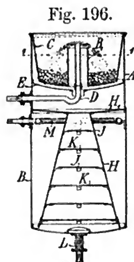
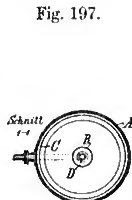


Fig. 197.



vom Rand nach innen, bald von innen nach dem Rand fliessend und von Stufe zu Stufe stürzend hinabfliesst und dabei gehörig gemischt wird. (Vgl. Z. angew. 1895, 669.)

Saugepumpe zum Heben von Flüssigkeiten auf beliebige Höhen. Nach M. J. Pupin (D. R. P. Nr. 82 550) wird die aus einem Behälter FF^1 (Fig. 198) in der Steigröhre *A* ansteigende Flüssigkeitssäule durch das gleichzeitige Ansteigen der Flüssigkeit aus dem genannten Behälter in die weite Röhre *D* im geeigneten Momente von der Flüssigkeit im Behälter FF^1 getrennt und dem Einflusse des atmosphärischen Luftdruckes überlassen. Dabei wird, nach dem Durchschlagen der Luft durch die Steigröhre *A*, die Flüssigkeit in der weiten Röhre wieder sinken und im Behälter FF^1 über den Fusspunkt der Steigröhre *A* hinaufsteigen.

Kochkessel mit Dampfmantel von C. Postranecky (D. R. P. Nr. 81 119; Z. angew. 1895, *323).

Schleuder mit säurebeständigem Einsatz von Gebr. Heine (D. R. P. Nr. 81 417). Die Schleudertrommel besteht aus Glas, Porzellan, Blei u. dgl. Wie Fig. 199 u. 200 zeigen, ist die Mantelwandung mit einer Anzahl zur Achse parallel oder geneigt angeordneter

Fig. 198.

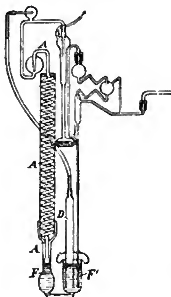


Fig. 199.

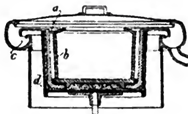
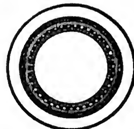


Fig. 200.

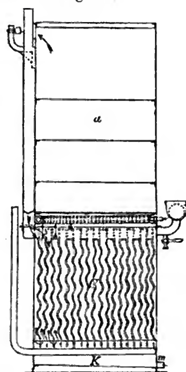


Kanäle *a* versehen, welche wiederum durch die Oeffnungen *b* mit dem Trommelinnern in Verbindung stehen. Die Flüssigkeit tritt hierbei während des Schleuderns durch *b* in *a* und von hier in die gleichfalls aus säurefestem Material bestehende Sammelmulde *c*, welche so angeordnet ist, dass auch das Schutzgehäuse der Centrifuge nicht mit der Säure in Berührung kommt. Die Trommel ist in einem auf der Laufachse befestigten Panzer eingekittet, wodurch sie gegen Explosion geschützt ist, ohne dass die Säure mit dem Panzermaterial in Berührung kommt.

Vorrichtung zur Entwässerung und Wiedererwärmung der zum Trocknen gebrauchten Luft. Nach Mommer & Cp. (D. R. P. Nr. 76 545) tritt die nasse, warme Luft aus der Trockenvorrichtung *a* (Fig. 201) kommend z. B. auf der einen Seite von Wasserkammern *C* ein, wo sie durch den wellenförmigen Weg in innige Berührung mit den Wänden gebracht wird. Der in dieser Luft enthaltene Wasserdampf verdichtet sich zu Wasser, welches auf den etwas ge-

neigten Rillen nach der Seite hin abläuft. Die Luft verlässt abgekühlt und entwässert diese Räume, um rückwärts durch die auf der anderen Seite der Wasserkammern liegenden Räume gehend, sich wieder zu erwärmen und als trockene, warme Luft wieder in den Trockenraum zu gelangen. Die in dem Raum *K* sich sammelnden Condensationsproducte fliessen durch ein Rohr *m* ab.

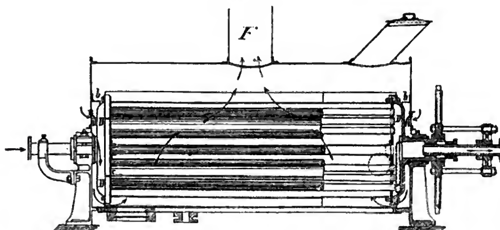
Fig. 201.



T r o c k e n a p p a r a t. Nach E. P a s s b u r g (D. R. P. Nr. 79 134) erhitzt sich die an beiden Stirnseiten des Trockenapparates bei *i* (Fig. 202) eintretende Luft an den Dampfdeckeln *D*. Da sie durch die Bleche *b* gezwungen ist, nach unten und nach der Mitte des Apparates hin abzuströmen, kommt sie mit dem Trockengut in Berührung, nimmt die Feuchtigkeit aus diesem in sich auf und trägt dieselbe zum Schlot *F* hinaus.

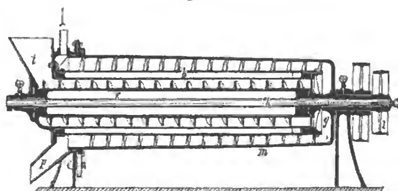
T r o c k e n v o r r i c h t u n g von S c h m i d t, K r a n z & C p. (D. R. P. Nr. 81 323). Zwischen der Transportschnecke *k* (Fig. 203) und der mit Schneckengängen versehenen Trommel *m* ist der ringcylinderförmige feststehende Heizkörper *b*

Fig. 202.



angeordnet. Durch den Trichter *i* am vorderen Gestell wird das zu röstende Material dem Apparat zugeführt und mittels der Schnecke *k*, welche durch Achse *h* und Riemscheibe *l* Antrieb erhält, langsam an dem inneren Um-

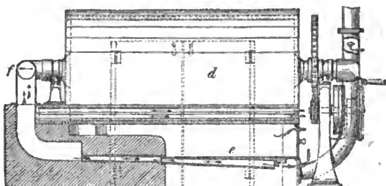
Fig. 203.



fang des Heizkörpers *b* fortgeschoben. Es fällt dann durch die Oeffnungen der Rosette *g* in das inwendig mit Schneckengängen versehene Gehäuse *m*. Das Material wird nun auf dem äusseren Umfange des Heizkörpers *b* fortgeschoben und tritt durch den Auslauf *p* fertig getrocknet aus dem Apparat.

Trockenvorrichtung. Nach R. Cuncliffe (D. R. P. Nr. 82 957) wird der drehbaren Trommel *b* (Fig. 204) durch den hohlen Drehzapfen *f* Luft, welche beim Durchgang durch die hohlen Roststäbe *e* erhitzt worden ist, zugeführt.

Fig. 204.



Trommeltrockner von G. Stucky (D. R. P. Nr. 83 040). Durch zwei auf der Welle *i* (Fig. 205) sitzende Ventilatoren

Fig. 205.

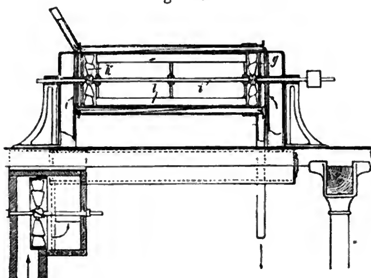
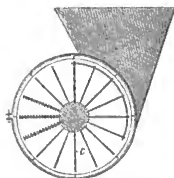


Fig. 206.



k, *g* wird die Trockenluft angesaugt und durch einen dritten zwischen *k*, *g* angeordneten Ventilator *l* aus dem Trommelinnern radial durch den durch die Trommeln gebildeten und die zu trocknende Waare enthaltenden Ringraum gedrückt. Die schnelle Lufterneuerung bedingt die rasche Trocknung in dem kleinen Raum, durch den das Trockengut geht. — Trommeltrockner von M. Fischer (D. R. P. Nr. 82 867).

Trocknen von pulverförmigen Körpern. Um die pulverförmigen Körper in möglichst grossen Oberflächen dem trocknenden Luftstrom auszusetzen, werden nach A. Mitscherlich (D. R. P. Nr. 83 575) radial stehende Bretter *c* (Fig. 206) entweder mit stark faserigem Gewebe umkleidet oder mit vielen kleinen Längsnuten versehen. Das zu trockende Pulver gelangt aus dem Fülltrichter auf die

rotirenden Bretter *c*, welche es nach einer gewissen Drehung abgleiten lassen.

Trockenvorrichtung von F. E. Otto (D. R. P. Nr. 82 321). An den oberen inneren Wandtheilen der Mulde sind Hohlkörper *K* (Fig. 207) angebracht, deren Innenwände gegen die Achse des Röhrwerks cylinderflächig stehen. Diese Hohlkörper dienen zur Aufnahme von Heissluft, welche durch Durchbrechungen hindurch auf das Trockengut getrieben wird. Die Hohlkörper *K* können durch rohrförmige Hohlkörper *O* mit einander verbunden werden, so dass zwischen den Körpern *O* Raum genug bleibt, um den aus dem Trockengut entweichenden Dampf hindurch zu lassen.

Trockenapparat von R. Henneberg (D. R. P. Nr. 83 561). Der Füllbehälter *A* (Fig. 208) ist an seinem unteren Ende durch einen Rost *B* abgeschlossen, auf welchen das zu trocknende Material gebracht

Fig. 207.

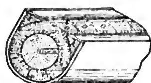
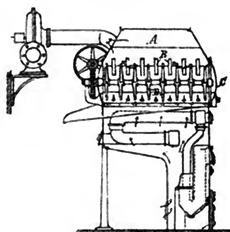


Fig. 208.



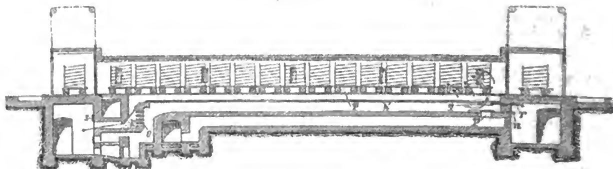
wird. Unter dem Behälter *A* kreisen in dem Behälter *C* Messerwellen, deren Messer *D* durch die Rostöffnungen hindurchschlagen und Theile von dem Trockengut ablösen, welche von den Messern in dem Behälter so lange bearbeitet werden, bis sie völlig zertheilt sind. Hierbei werden die Theile mit Heizgasen oder Dampf in innige Berührung gebracht und getrocknet.

Der Vacuumtrockner von O. Frank (D. R. P. Nr. 83 551) besitzt einen Trockenraum von ringförmigem Querschnitt, in welchem ringförmige Horden angeordnet werden. Die Horden werden vermittels Stangen aufgehängt, welche am Cylinder befestigt sein können oder auf dem Boden des Ringraumes stehen.

Kanaltrockenanlage. Nach W. H. Uhland (D. R. P. Nr. 79 245) wird der Trockenkanal mit heisser Pressluft gefüllt. — Nach W. Deutsch (D. R. P. Nr. 83 621) wird das Trockengut auf Gestelle gebracht, welche den Kanalquerschnitt möglichst ausfüllen. Um die Luft zu zwingen, die Gestelle von oben nach unten oder umgekehrt, sowie auch wagrecht zu durchstreichen, ist vor jedem einzelnen Trockengestell oder in beliebigen Abständen eine verstellbare Blechwand angebracht.

Kanaltrockner von Hillig und Westphal (D. R. P. Nr. 77 973) ist mit Einrichtungen ausgestattet, welche es ermöglichen, dass entweder nur reine erhitzte atmosphärische Luft zur Trocknung in den Trockenraum gelangen kann und die Heizgase gesondert abziehen, oder dass die Verbrennungsproducte ganz oder theilweise mit atmosphärischer Luft gemischt in den Trockenraum gelangen, oder dass die Verbrennungsproducte ungemischt in den Trockenraum gelangen. Soll nur reine atmosphärische Luft zum Trocknen zur Verwendung kommen, so wird die Klappe *k* (Fig. 209) so gestellt, dass sie die Oeffnungen *o* verschliesst. Ferner wird die Oeffnung *p* durch Schieber *n*

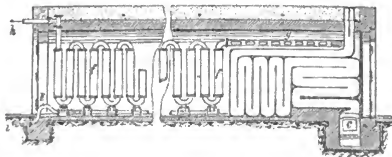
Fig. 209.



geschlossen, Oeffnung *q* durch Schieber *x* geöffnet. Wenn atmosphärische Luft und Heizgase gemischt in den Trockenraum gelangen sollen, so wird Klappe *k* so wie gezeichnet gestellt. Wenn die Heizgase ungemischt in den Trockenraum gelangen sollen, so wird Schieber *s* geschlossen.

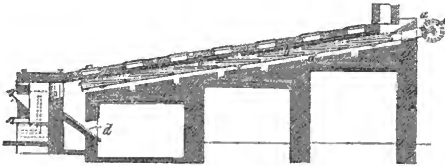
Trockenanlage von G. Möller (D. R. P. Nr. 77 758). An dem Ende des Trockenkanals, an welchem die getrockneten Stoffe denselben verlassen, ist die Feuerung *e* (Fig. 210) angebracht, deren Heizgase die mannigfach gewundenen Heizrohre durchziehen und dann nach aussen geleitet werden. Durch diese Heizvorrichtung wird der Trockenkanal so hoch erwärmt, dass das in dem Trockengute enthaltene Wasser verdampft. In dem am stärksten erhitzten Theil des Trockenkanals sind die Saugrohre *g* angebracht, welche den Brüden absaugen und durch die Rohrleitung *f* bei *h* nach aussen befördern. Auf dem Wege durch die Rohrleitung *f* schlägt sich der Dampf an den metallenen Wandungen derselben nieder und gibt dabei seine Wärme an das Trockengut ab. Das in der Rohrleitung *f* niedergeschlagene Wasser wird in einer besonderen Leitung *i* nach dem kältesten Ende des Kanals geleitet und dort durch einen Ueberlauf *k* entfernt.

Fig. 210.



Trockenvorrichtung mit treppenartigen Trockenflächen von E. Hartmann (D. R. P. Nr. 83 567). In einem Flammofen *A* (Fig. 211) wird ein geneigt liegender Trockentisch *a*, welcher mit etagenförmigen festen Rutschen *b* versehen ist, durch Stösse bewegt.

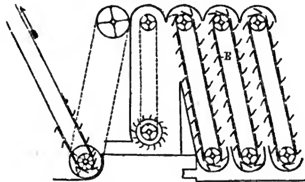
Fig. 211.



Diese Stösse erfolgen durch ein Vorgelege *c* entweder durch Riemenbetrieb oder durch unmittelbare Kuppelung mit einer Wanddampfmaschine. Die von der Feuerung *d* kommenden Gase gehen sowohl unter als über dem auf Tisch *a* liegenden Trockengut hinweg, welches stossweise fortbewegt wird.

Trockenvorrichtung für Torf u. dgl. von H. Hansen (D. R. P. Nr. 82 038). Mehrere nahe an einander geneigt aufgestellte Becherwerke *E* (Fig. 212) haben alle gleiche Bewegungsrichtung. Der von den hochgehenden Schaufeln mitgenommene und am oberen Kehrpunkte frei herunterfallende Torf wird von den hochgehenden Schaufeln des nächsten Förderwerkes aufgefangen und durchzieht so abwechselnd die ganze Reihe Förderwerke unter gleichzeitiger Einwirkung eines erhitzten Luftstromes oder der Atmosphäre. Um den Zutritt von Luft zu allen Torftheilchen zu ermöglichen, werden die Schaufeln mittels reihenweise an Leisten befestigter gebogener Drähte hergestellt.

Fig. 212.



Schachttrockner. Nach J. A. Ebert (D. R. P. Nr. 77 852) sind die obersten und untersten Rutschbleche feststehend angeordnet, während die mittleren Rutschbleche derart mit einer Stellvorrichtung verbunden sind, dass ihre Neigung verändert werden kann.

Schachttrockner. Nach C. de Smet (D. R. P. Nr. 83 568). Im Innern des Rohres *E* (Fig. 213 S. 1136) bewegt sich ein Becherwerk *F*, an welchem die zum Trocknen bestimmten Stoffe aufgehängt sind. Der Gang dieses Becherwerkes ist demjenigen der heissen Gasströme entgegengesetzt. Ein Luftstrom tritt durch die oberen Mündungen *K* des

Rohres E und reisst die zu verdampfende Feuchtigkeit des zu behandelnden Körpers mit sich fort. Dieser gesättigte Luftstrom entweicht mit den Heizgasen in den Schornstein P.

Trockenthurm. Nach J. G. Hooper (D. R. P. Nr. 82 679) wird das Trockengut in dem Thurm durch einen Elevator i (Fig. 214) hochgeführt, während die heisse Luft im Gegenstrom auf das Gut einwirkt. In Folge der Aufwärtsbewegung der heissen Luft wird das

Fig. 213.

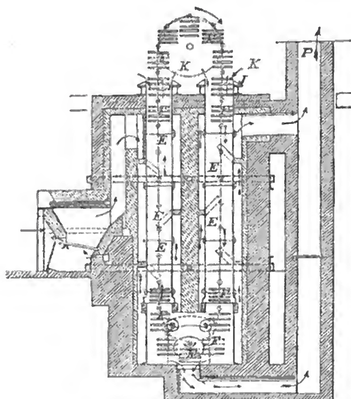
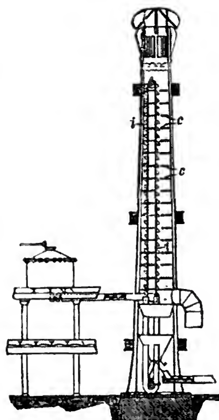


Fig. 214.



Niederfallen des Trockengutes verzögert; die einzelnen Theilchen desselben werden mehr oder weniger in der Schwebe gehalten. Der Luftstrom gelangt dadurch in innige und längere Zeit dauernde Berührung mit diesen Theilchen, wodurch das Material getrocknet wird. Durch die Vorsprünge c wird das Trockengut gleichmässig zerstreut.

Trockenvorrichtung mit Schüttelhorden von F. Hrachovina (D. R. P. Nr. 76 715). — Darre mit rotirenden kegelförmigen Trommeln von F. Lichtenfeld (D. R. P. Nr. 76 146). — Tellertrockner von F. Leyser und O. Riemann (D. R. P. Nr. 77 938). — Trockenmaschine mit doppelt bewegten Trockentrommeln (D. R. P. Nr. 77 932). — Trockenapparat von L. Baumann (D. R. P. Nr. 80 971).

Röstvorrichtungen von D. Grove (D. R. P. Nr. 76 449), — Kathreiner's Malzkaffeefabriken (D. R. P. Nr. 82 758), — A. F. Ramos (D. R. P. Nr. 83 962), — M. Martin (D. R. P. Nr. 77 770).

Vorrichtung zum Abheben der Leimplatten von den Trockenrahmen nach C. Mächtle (D. R. P. Nr. 79047).

Die Farbenmühle von J. Schmidt (D. R. P. Nr. 77718) besitzt an der Welle *b* (Fig. 215) innerhalb des Mahltrichters *a* befestigte Schaufeln, die ein- oder zweiarmig mit schrägen Flächen versehen, schneckenförmig angeordnet sind. Ihre Wirkungsweise ist derart, dass sie bei Drehung der Welle in der einen Richtung das Mischen der Farbstoffe mit Oel bewerkstelligen, bei Drehung in der entgegengesetzten Richtung aber die mit Oel gemischte Farbe dem Mahlconus *c* zuführen. Unterstützt sollen diese Wirkungen noch durch die im Trichterhalse befestigte Schaufel *i* werden.

Der Heber von E. Dresse (D. R. P. Nr. 73314) ist durch zwei in einander liegende Cylinder *A* und *B* (Fig. 216) gekennzeichnet, welche durch ein Knierohr *E* mit einander verbunden sind. Füllt man den äusseren

Fig. 215.

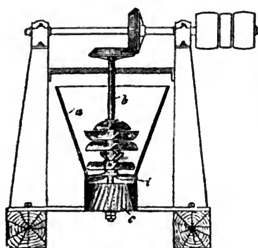


Fig. 216.

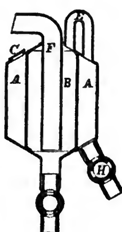
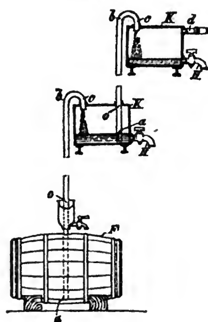


Fig. 217.



Cylinder *A* durch die Füllschraube *C* mit Wasser und lässt dieses durch Hahn *H* ab, so wird durch Rohr *E* die Luft aus dem Cylinder *B* und dem Heberrohre *F* abgesaugt, so dass die abzufüllende Flüssigkeit angehoben wird.

Die Mischluftpumpe zum Heben von Flüssigkeiten von G. W. A. Kahlbaum (D. R. P. Nr. 72396) beruht auf der bekannten Thatsache, dass Flüssigkeiten über ihre Barometerhöhe hinauf angesaugt werden können, wenn man am Fuss des Saugrohrs eine kleine Oeffnung zum Mitansaugen von Luft anbringt. Mehrere luftdichte Sammelkästen *K* (Fig. 217) sind über einander liegend angeordnet und durch Röhren *abc* mit einander verbunden, welche mit ihrem unteren Ende *a* in die zu hebende Flüssigkeit tauchen, bei *o* ein Loch zum Eintritt von Mischluft haben und mit ihrem oberen Ende in den wasserfreien Raum der Kästen *K* münden. Durch das Rohr *d* wird aus dem obersten

Kasten die Luft ausgesaugt, wobei die Saugwirkung sich bis zum untersten Saugrohr fortpflanzt, so dass das Wasser nach einander aus dem zu entleerenden Gefäss F bis in den obersten Sammelkasten K geschafft wird. Die Hähne H dienen zur Entnahme von Flüssigkeit in beliebiger Höhe.

Pulsometer von P. Kestner (Bull. encourag., Juni 1894). Der wesentliche Theil dieses Flüssigkeitshebers besteht in einem glockenförmigen Schwimmer (Fig. 218 u. 219), der mittels zweier Ventile die Rohrleitungen T_2 und T_4 abwechselnd öffnet und schliesst, so dass der

Fig. 218.

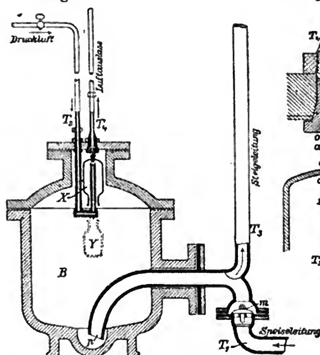
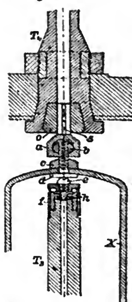


Fig. 219.



Innenraum des Behälters B entweder unter dem Druck der durch T_2 zugeführten Pressluft oder aber durch T_4 mit der Aussenluft in Verbindung steht. An dem Ventilstöpsel a, welcher durch zwei Leisten seines Ansatzstückes s in dem thönernen Ventilsitz o geführt ist, mittels der Schraube d und der Muttern bc aufgehängt, ruht der gleichfalls aus Thon geformte Schwimmer X auf Schraube e auf, deren Platinspitze durch das cylindrische Aufsatzstück f geführt ist und die in ein durchbohrtes Platinblech h endende Druckluftleitung T_2 abschliesst. Der durch die beiden Ventilsitze begrenzte Hub des Schwimmers beträgt 2 mm. Die Ventilconstruction ist mit Ausnahme der bereits erwähnten Platin- und Thontheile aus einer Antimon-Bleilegirung (1 : 20) hergestellt. — Von der Seite mündet in den gusseisernen Behälter von 50 l Rauminhalt das als Speise- und Druckleitung dienende Rohr, welches, nach aussen hin sich theilend, in seiner abwärts gekrümmten und nach dem hoch gelegenen Säurebehälter hin führenden Speiseleitung ein Tellerventil m enthält. Die Säure tritt, durch ihren statischen Ueberdruck das Tellerventil hebend, durch das Rohr T_1 in den leeren Behälter B ein, während die darin enthaltene Luft durch das Rohr T_4 entweicht. Durch die aufsteigende

Flüssigkeit wird der Schwimmer angehoben, und die nunmehr aus T_2 ausströmende Pressluft übt einen weiteren einseitigen Druck auf den Schwimmer aus, wodurch alsbald das Luftventil geschlossen wird. Der jetzt im Behälter entstehende Druck schliesst das Speiseventil *m* und drückt die Säure in dem Steigerohr T_3 hoch, und zwar so lange, bis der herabsinkende Flüssigkeitsspiegel die Rohrmündung *p* frei werden lässt; nunmehr sinkt wiederum die Pressung im Behälter, der Schwimmer fällt herab, schliesst die Pressluftleitung T_2, und das Spiel beginnt von Neuem. — Fig. 220 u. 221 zeigen eine Abart des Pulsometers.

Fig. 220.

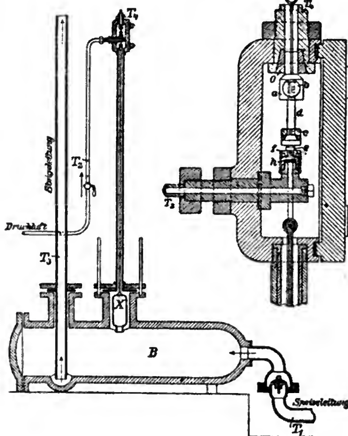
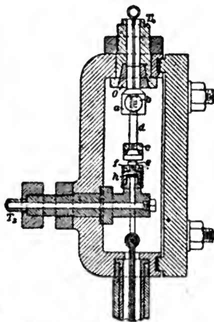


Fig. 221.



Thonkühlschlange. Nach G. Plath (D. R. P. Nr. 75441) werden die Kühlschlangen *a* (Fig. 222 u. 223) nicht fest mit dem sie haltenden Gestell verbunden, sondern in einem an sich festen Gestell aus Stegen, an denen sich Knaggen u. s. w. befinden, lose gelagert. Hierdurch wird durch die ganze Länge der Schlange ein gleichmässiger Scherben erzielt. Die Loselagerung der Schlange kann entweder an der Innen- oder Aussenseite der Stege geschehen. An einem Thoncylinder *b* sind z. B. die Stege *c* mit an der äusseren Seite derselben befindlichen Knaggen *d*,

Fig. 222.

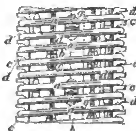
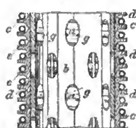


Fig. 223.



Einschnitten u. dgl. befestigt. Auf den Knaggen *d* liegt die Schlange *a* lose auf, so dass sie sich nach jeder Richtung hin frei bewegen kann. Statt des Thoncylinders können auch Ringe *e* o. dgl. angeordnet sein, durch welche die Stege *c* miteinander verbunden werden. Durch Ausschnitte *g* soll das Kühlwasser fliessen.

Kühler für Laboratorien. Nach J. Walter (J. prakt. 49, Sonderabdr.) wird ein dünnes Metallrohr zu einer Spirale gewunden, deren äusserer Durchmesser dem Kolbenhals oder der Glasröhre angepasst ist, in welcher sie Verwendung finden soll. Für einen kleinen Kühler (Fig. 224) sind 120 cm Metallröhrchen erforderlich, passend solche aus Kupfer von 3 mm äusserem und 2 mm innerem Durchmesser. Durch Umbiegen über eine Glasröhre stellt man zunächst die untere Schlinge

Fig. 224.

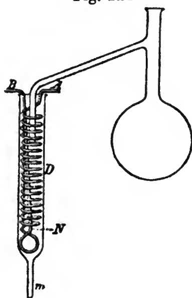


Fig. 225.

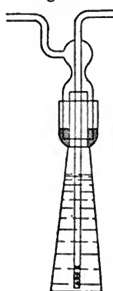
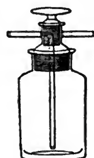


Fig. 226.



her, legt hierauf den Theil *NB*, welcher in der Mitte gerade durchgehen soll, in eine Glasröhre, deren äusserer Durchmesser dem inneren der zu bildenden Spirale entspricht, und wickelt den längeren Theil des Metallröhrchens auf die Glasröhre. Ausser der Schlinge geht die Herstellung ganz gut, doch diese knickt gern ein, Ausfüllen mit Harz, Schellack u. dgl. (durch Aufsaugen des möglichst stark erhitzten Harzes mit der Pumpe in das vorher genügend erwärmte Röhrchen), Ausschmelzung und Reinigung mit einem Lösungsmittel nach dem Biegen erleichtert die Sache. Mit den beiden rechtwinklig umgebogenen Enden auf dem Kolbenhals ruhend, hängt die Spirale in diesen hinein, wenn sie als Rückflusskühler für einen Kolben benutzt wird; das Wasser tritt bei *A* ein.

Waschflasche mit Flüssigkeitsdichtung empfiehlt F. Meyer (Z. angew. 1894, 617) in Form der Fig. 225; als Dichtungsmittel dient Quecksilber o. dgl.

Waschflasche von Greiner & Friedrichs (Z. angew. 1894, 173) zeigt Fig. 226.

Autoren-Register.

Aachener Thonwerke, Flammofen *91.
Abell, W. P., Trennungsschleuder 820.
Aberson, J. H., Gährung 863.
Abert, A., Metallgeschirre 270.
Accumulatoren - Werke Hirschwald, Schäfer & Heinemann, Elektroden 288.
Ackermann, A., Eisen 182.
Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Dichlortoluidin 559.
— Amidotriazine 569.
— Indigo 628.
— Indulinreihe 641.
— Farbstoffe 641. 642. 645.
— Thiazinfarbstoffe 646.
— Rhodaminfarbstoff 659.
— Azofarbstoffe 673. 676.
— Wollfarbstoffe 673.
— Tetrazoditolyl 674.
— Disazofarbstoffe 670. 671. 672. 674. 675.
— Trisazofarbstoffe 675.
— Polyazofarbstoffe 676.
— Azofarbstoff 671. 672.
— Färben 985.
Actiengesellschaft für Glasindustrie, Emaillirofen 271.
— Glühofen 736.
Actiengesellschaft für Kohlenstaubfeuerungen, Feuerung 96.
Aderhold, R., Gährung 855.
— Weingährung 874.
Adler, C., Spiritus 921.
Adler, V., Zündhütchen 466.
Agloblin, N. W., Bleichen 379.
Ahrens, C., Leuchtgas 78.
Ahrens, F. B., Steinkohlentheerbasen 554.
— Sulfitlaugen 1031.
Aisinmann, S., Mineralschmieröle 1046.
Aitken, A. P., Futtermittel 947.
Aitken, H., Cyangewinnung 547.
Albert, W., Färbemaschine 975.
Alberti, K., Deckfarbe 507.
Albesser, A., Ofen 99.
Albrecht, M., Erdölbrand 31.
Albright, G. St., Cyanalkalien 550.
Alexander, L., Lederschmiermittel 1093.
Allenbach, H., Leim 1117.
Allgemeine Elektricitätsgesellschaft, Kraftübertragung 390.
Allgemeine Kohlenstaubfeuerungs-Actiengesellschaft Friedeberg, Kohlenstaubfeuerung 96.
Allik, A. K., Kumys 933.
Alsberg, M., Oele 1045.
Altschul, J., Fettkörper 1088.
Altschul, M., Temperatur 532. 545.
Aluminium - Industrie - Actien - Gesellschaft, Calciumcarbidpreise 567.
Amsel, H., Leinöl 1084. 1123.
Amthor, C., Rheinwasser 520.
— Weinanalysen 877.
— Würze 907.
— Brauerei 914.
Anciennes salines domaniales de l'Est, Diaphragma 337.
Andreasch, F., Gährungserscheinungen 1094.
— Gerbstoffextraction 1095.
Andreoli, E., Ozon 368.
Andres, F., Papiermaschine 1027.
Andrew, R., Spiritus 924.
Andrews, W. H., Nickelbestimmung 197.
Andria, N. N. D', Eisenroth 508.
Andrlik, K., Osmose 829.
— Rübenanalyse 832.
— Zuckerfärbung 837.
Andrlik & Hueber, Hopfendarre 891.
Angrich, E., Warmwasserheizungsanlage 100.

Anilinölfabrik A. Wülfing, Methylenacetessigester 620.
Ankele, H., Thonwaaren 746.
Antholz, E., Löschvorrichtung 68.
Antropoff, R. von, Lupulin 893.
Antz, C., Knochenmehl 500.
Appert, L., Glastafel 737.
Arctowski, H., Schwefelsäure 403.
— Brom 448.
Arendt, R., Chemie 534.
— Bildungselement 534.
Arens, C., Staubbestimmungen 100.
Armstrong, M., Rauchverhütung 94.
Arndt, E. M., Stempelfarben 1082.
Arnold, E. O., Stahl 183.
Arnold, J. O., Eisencarbid 185.
Arrol, W., Leuchtgas 46.
Arth, Eisen 163.
Arthur, J. S. M., Bleiweiss 504.
Aspinall, F. B., Oele 1042.
Athenstaedt, J., Aluminium-Kalium-Salicylat 622.
Attfield, D. H., Natriumsulfat 419.
Attimont, Thomasschlacke 482.
Aubry, L., Brauerei 902.
— Diasthrose 911.
Auerbach, S., Hefereinzucht 868.
Aumund, J., Zugregler 93.
Austen, P. T., Hämatoxylin 1005.
Austin, L. S., Steinkohle 249.
Averkamp, H., Fleisch 936.

Bach, C., Beton 779.
Bach, E., Schlichtmaschine 966.
Bachimont, M. G., Arsen 333.
Bachmann, J. A., Gloverthurm-Steine 392.
Bachmeyer, W., Gasfeuerungsanlage 91.
Badische Anilin- und Sodafabrik, Naphtazarin 378.
— Phenylendiamindisulfosäure 571.
— Nitrosamin 571. 573.
— Diazoverbindung 572.
— Amidonaphtol-β_4-monosulfosäure 588.
— Farbstoff 638. 650. 651. 657. 679. 719. 983.
— Rosindulingruppe 638.
— Indulin 640.
— Beizenfarbstoffe 656.
— Rhodaminimide 658.
— Phenantrophenazine 659.
— Monoazofarbstoffe 677.
— Azofarbstoff 678.
— Amidonaphtolsulfosäure 678.
— Diazoverbindungen 679.
— Disazofarbstoffe 679. 681.
Badische Anilin- und Sodafabrik, Amidoverbindungen 680.
— Alkali 680.
— Färbungen 983. 984.
Bähncke, G., Rahmansäuerung 934.
Bänder, M., Bedrucken 976.
Baeyer, A., Dibrom-Indigo 628.
— Terpenreihe 729.
Bagge, E., Zugregler 93.
Bagley, Ch. J., Eisen 183.
Baier, E. Buttersäuregährung 872.
Bamberger, E., Picen 553.
— Nitrodiazobenzolnitrat 557.
— Azofarbstoffe 719.
Baptiste, L. J., Kerzengiessmaschine 1064.
Baranoff, W. v., Aetzalkalien 424.
Barbier, Ph., Linaloëöl 729.
Barnes, H., Gaselement 285.
Barnstein, F., Pepsinlösung 948.
Barschall, Th., Fassbier 911.
Bartel, A., Gerbmittel 1107.
Barton, G. E., Glycerin 462.
Bartz, E., Phosphorsäure 482.
Basenau, F., Cholerabacillen 932.
Basler chemische Fabrik Bindschedler, Anilin-o-sulfosäure 560.
— Dioxynaphtalinmonosulfosäure 596.
— Saccharin 607.
Basset, N., Aetzalkalien 424.
Bates, F. G., Eisen 181.
Bau, A., Hefe 861.
— Isomaltose 861.
— Presshefe 870.
Baubigny, H., Antimonzinnober 509.
Baudet, L., Invertzuckerbildung 802.
Bauke, F., Gefriermethode 534.
Baum, C., Feuerung 93.
Baum, H., Doxybenzaldehyde 555.
Baumann, L., Trockenapparat 1136.
Baumert, Fleischuntersuchung 937.
Baumgarten, C., Dämpfen 977.
Baur, R., Röstverfahren 953.
Bauschlicher, A., Aceton 543.
Bayard, P., Eisen 147.
Bayer, A., Wollreinigung 955.
Bayer, R. J., Kaliumchlorat 447.
Beadle C., Cellulose 1028.
— Wachsbildung 1031.
Beaudet, Kalkscheidung 806.
Beauffret, Du, Rohrsaft 850.
Bechem & Post, Feuerung 94.
Beck, C., Ferricyankalium 550.
— Nitro-p-benzoësulfosäure 559.
Beck, L., Eisengeschichte 275.
Becker, H., Sterilisirvorrichtung 932.
— Ernährung 951.
Becker, P., Tetrazosalze 677.

Beckurts, H., Wasser 528.
— Angosturaalkaloide 722.
— Fettuntersuchung 1056.
Bedford, Ch. S., Maclurin 626. 724.
Beeson, Zuckerrohr 850.
Béhal, A., Kreosot 603.
Behnke, J. H. C., Kohlenlager 7.
Behrend, Acetylen 58.
Behrend, O., Ricinölsäureabkömmlinge 1064.
Behrens, H., Analyse 534.
Behrens, J., Trimethylamin 894.
Beins, W., Kohlensäure 529.
Beisner, Gasanstalten 47.
Bell, F., Wasserstoff 370.
Bellairs, N. E., Ammoniaksalze 408.
Bellier, M., Abrastol 945.
Belmor, G. E., Feuerungen 97.
Benard, E., Cement 755.
Bender, P., Länterapparat *894.
Bendig, Max, Petrolith 43.
Benedikt, R., Chemical Analysis 1124.
Benker, A. M., Schwefelsäurefabrikation 393.
Berg, F. G., Gasheizöfen 100.
Berger, J., Kammzugfärberei 1005.
Bergmann, C., Jute 953.
Bergmann, F. J., Holzkleie 8.
Bergmann, F. W., Ofen 99.
Bergreen, R., Rübenschnitzelmesser 801.
— Schnitzelpresse 803.
Berkel, A. van, Kohlensäure 514.
Berlin, N., Gasglühlichtlampen 70.
Bernegau, L., Fleischpulver 940.
Berner, W. F., Halbwassergas 86.
Bernhardi, Thonwaaren 746.
Bernreuther, C., Pichmaschine 912.
Bernstein, A., Caseïn 932.
Berounsky, A., Saftzuflussregler 806.
Bersch, W., Hirse 947.
Bertram, H., Teigmaschine 783.
Bertram, J., Terpenalkohole 726.
— Resedawurzelöl 728.
— Cassiaöl 728.
— Isoborneol 728.
Bertram, P., Leder 1105.
Bertrand, E., Flusseisen 174.
Bertrand, P. H., Schutzüberzug 271.
Bertschinger, A., Schwefligsäure 877.
Beschetznik, Kalkmörtel 777.
Besemfelder, E., Raffinose 852.
Bessin, Chlormagnesium 50.
Betche, Maische 921.
Beutner, C., Zugregler 99.
Bevan, E. J., Cellulose 1028.
Beyer, A. F., Butter 934.
Biewend, R., Zinkerze 264.
Bildt, C. W., Generatoren 86.
Binhold, F., Zündvorrichtung 68.
Biourge, Ph., Gährung 863.
Bird, Bleichapparat 382.
Bird, Th. Elektrolyse *349.
Bitto, B. v., Kohlen 8.
Blaese, O. v., Cement 755.
Blair, A. A., Ammoniumphosphomolybdat 498.
Blanc, Le, Elektrolyse 289.
Blanc, M. L., Elektrochemie 390.
Blauel, C., Hochofenbetrieb 147.
Bleichsteiner, F., Eisenguss 164.
Bloch, F., Kalksalze 838.
Blomen, J. E., Nitroglycerin 462.
Blondel, A., Lumenmeter *84.
Blossfeldt, W., Warmwasserheizungsanlage 100.
Blumenberg, H., Chlorate *356.
Boas, H., Metallspiegel 334.
Bock, A., Metalle 332.
Bock, H., Thonwaaren 746.
Böcker, Eisen 151.
Bödinghaus & Cp., Gewebe 966.
Bögel, G. F., Lederwalze 1094.
Böhler, M., Halbseide 1096.
Böhmann, F., Jodverbindungen 599.
Böhmländer, K., Milchuntersuchung 932.
Bömer, A., Molkereiabwässer 528.
— Fleischextract 940.
— Albumosen 945.
Boese, C., Thonwaaren 746.
Bötsch, C., Küpenreserven 1019.
Böttcher, A., Schornsteinaufsatz 94.
Böttinger, C., Glucosazon 1092.
Bohm, Müllverbrennung 1124.
Bojanowsky, Zuckerkrystalle 820.
Bolton, W., Quecksilber 329.
Bondonneau, V. C. A. M., Kartoffeln 794.
Bonehill, E., Puddelofen 173.
Bonnet, A., Metalloxyde 997.
Borbecker Maschinenfabrik, Teigmaschine 783.
— Ausziehbarer Herd 784.
Borchers, W., Gaselement 285.
— Metallurgie 390.
Bordas, F., Wasser 526.
Bordmann, J., Feuerung 96.
Bordzynski, St., Theobromin 725.
Borgmann, O., Färben 985.
Borgreve, B., Waldschäden 275.
Born, L., Kühlthurm 530.
Bornträger, A., Zuckerbestimmung 834.
Bosche, van dem, Essigälchen 546.
Botschen, H., Färberei 978.

Bottler, M., Honig 945.
Boullenger, E., Spiritus 924.
Boulton, F., Oel 1043.
Bourquelot, E. M., Maltose 859.
Boutroux, L., Brot 787.
Bowmann, Ch. M., Zündhölzchen 101.
— Blockzündspänchen 101.
Boyle, H., Kaluihanf 953.
Bräuning, J., Hüttenbetrieb 212.
— Silberbleischmelzerei 242.
— Erze 242.
Bräutigam, C., Färbeapparat *973.
Brand, A., Cyanidlaugung 256.
Brand, J., Brauerpech 912.
— Fluor 915.
Brandenburg, F., Apparat *1127.
Brandenburg & Cp., Kohle 1121.
Brandon & fils, Seife 1065.
Brandt, Kerzenhalter 67.
Braun, G., Gerste 880.
Brauns, W., Farbstoffe 643.
Brebeck, F. C., Zugregler 93.
Brede, R., Hefe 855.
Breed, M. B., Allylen 544.
Brenez, V., Schleudersyrup 821.
Brenner, Wasserversorgung 522.
Bride, A., Filter *807.
Bridgeport Brass Comp., Flachbrenner 67.
Briem, H., Rübenbau 708.
— Samenproduction 800.
Briggs, L., Benzylamidobenzol 719.
British Cyanides Compagny, Rhodanverbindungen 551.
Broadberry, A. E., Schwefel 392.
Brock, G. R., Spiritus 924.
Brömel, M., Wärmespeicher 92.
Brösler, J., Weizenstärkefabrikation 788.
— Maisstärkefabrikation 790.
Broja, H., Steinkohlenbergbau 102.
Broken-Hill-Gesellschaft, Zinkgewinnung 266.
Brookmann, Sprengstoffe 471.
Broucek, K., Lampen 67.
— Grubenlampen 69.
Brown, A., Isomaltose 861.
— Hefe 863.
Brown, A. B., Bleiweiss 368.
Brown, H., Stärke 797.
Bruch, W., Abwasserreinigung 527.
Bruckner, A., Gyps 781.
Bruckner, C., Gravirmaschine 302.
Brückner, E., Oelfilter 1042.
Brühl, J. W., Wasserstoffsuperoxyd 518.
Brunck, O., Ozon 514.
Brunn, A., Fleischbrot 936.
Brunner, Kunstdüngemittel 489.
Bruylants, G , Morphium 724.
— Margarine 935.
Buche, C., Thonwalzwerk 746.
Bucherer, A. H., Elektricität 286.
Buchholz, E., Rauchverbrennung 94.
Buchholz, P., Dachziegel 752.
Buchka, B. v., Tabellen 534.
Buderus, H., Ofen 99.
— Gasheizöfen 100.
Bueb, Benzolcarburation 51.
— Gasleitungen 50.
Bücheler, M., Flusssäureverfahren 870.
Buecher, A., Rostschutzanstrich 1077.
Büschler, E., Tinte 1089.
Büttgenbach, F., Schmelzcontrolproben 137.
— Gebläseformen 146.
— Anthracit 146.
— Dolomitzuschläge 146.
— Hochofenbodenstein 146.
— Hochofenschlacke 162.
— Riechstoffe 729.
Büttner, W., Rauchverbrennung 94.
Büttner & Meyer, Schnitzeltrockenverfahren 804.
Buisine, A., Schwefel 392.
Bulhakow, A., Erdöl 19.
Bungener, Lupulin 893.
Burdett, Ch. L., Galvanische Aetzung 335.
Burghardt, Ch. A., Eisenchlorid 508.
Burkard, Saccharin 607.
Burmeister, Th., Feuerungsroste 92.
Busch, M., Thiobiazolderivate 622.
Busse, H., Erdöl 21.
Busse, W., Pfefferuntersuchung 945.
— Muscatnüsse 946.
— Wollfett 1058.

Cabanis, Ch., Gerste 880.
— Malzbeurtheilung 915.
Caberti, L., Baumwolle 983.
— Seifenechtheit 999.
— Azofarben 999.
— Theerfarben 1016.
— Nitrosaminroth 1018.
— Aetzen 1020.
— Reserven 1024.
Cabolet, Soolquelle 414.
Cadgène, J., Sahlleisten 977.
Caldwell, W. H., Stoffmühle 1027.
Cambon, Ch., Zündvorrichtung 68.
Camp, F. de, Feuerung 96.
Campbell, E. D., Nickelbestimmung 197.
Campe, R., Cylinderfassung 67.
Candiani, E., Schwefelsäure 402.

Capitaine & Hertlings, Oxalsäure 547.
Cari-Mantrand, Holzgeist 542.
Carnot, Manganbestimmung 194.
Caro, N., Calciumcarbid 542. 925
Carpenter, R. F., Acetylen 58.
Carpenter & Schulze, Entsäuern der Kochlaugen 1027.
Carthaus, E., Soda 416.
— Natriumbicarbonat 417.
Casares, J., Fluorgehalt 529.
Casella & Cp., Phenylamidooxynaphtalinsulfosäure 588.
— Perichlornaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure 589.
— Phenylamido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure 590.
— Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure 590.
— Amidonaphtolsulfosäuren 591.
— Disazofarbstoffe 681. 682. 683. 685. 686. 688. 689.
— Polyazofarbstoffe 683.
— Trisazofarbstoffe 684.
— Farbstoffe 982.
Cassel, G. E., Melasse 831.
Castner, J., Panzerplatten 194.
Cawthorn, B., Bleichvorrichtung 1027.
Cedergren, G., Laugegefäss 256.
Cerkez, S., Mehluntersuchungen 784.
Cerny-Stolc, Kalkmessvorrichtung 805.
Ceryck, F., Analyse 1090.
Chapman, A., Hopfenöl 893.
Chappuis, J., Schwarzbrot 787.
Chardonnet, H. de, Seide 955.
Charitschkow, Erdöl 19.
Charpy, G., Eisen 186.
— Borstahl 194.
Chatelier, H. le, Glasur 753.
Chatfield, R. E., Natriumbisulfat 422.
Chatin, A., Austern 941.
Chattaway, Fr. D., Picen 553.
Chemische Fabriks-Act.-Ges., Ferrocyanalkalien 548.
Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering, Brenzcatechinabkömmlinge 563.
— Hydrochinon 564.
— Hydrochinoncarbonsäure 564.
— Vanilin 603. 604.
— Protocatechualdehyd-m-äthyläther 618.
— Piperazin 618.
— Triphenylmethanfarbstoffe 633.
Chemische Fabrik Bettenhausen Marquard & Schulz, Borax 510.
— Gewebe 986.
Chemische Fabrik Griesheim, Sprengstoffe 456.
Chemische Fabrik Griesheim, Pentanitrophenyläther 458.
— Trinitroanilin 458.
Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, Basen 598.
Chemische Fabrik Pluder, Verkohlungsofen 8.
Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Cp., Diamine 620.
Chemische Fabrik vorm. Hell & Sthamer, Kohlenlager 7.
Chesebrough, R. A., Verkohlen 97.
Chester, Betriebskosten 46.
Chimani, O., Guttapercha 1086.
Choate, P. C., Reinigung von Zinksalzlösungen 307.
Choay, E., Kreosot 603.
Cholat, Nickellegirungen 197.
Chorlay, J. C., Titer 448.
Choudounsky, Brauerei 906.
Christomanos, A. C., Künstliches Eis 531.
Ciamician, G., Cotoïn 723.
— Maclurin 724.
Claasen, H., Zuckerrübe 801.
— Verdampfapparat 817.
— Rübenzucker 824.
Clarenbach, E., Ofen 99.
Clark, J., Filtration 527.
Clarke, P., Concentration *299.
— Verdampfverfahren 300.
Clasen, J. A. T., Leimfarben 1117.
Classen, A., Lehrbuch 537.
— Diphenylamin 621.
— Dijodcarbazol 621.
Claus, H., Emailliren 269.
Clausen, L. H., Polirte Oberflächen 781.
Clavel A., Färberei 977.
Clement, A. A., Nitrobenzoësäure 378.
Clennel, J. E., Alkalihydrate 533.
Closel, Du, & Blanc, Moiriren 976.
Clowes, Beleuchtung 79.
Cluss, A., Hefe 869.
Cobb, Zucker 850.
Coehn, H., Elektrolyse 306.
— Kupfergewinnung *329.
Cohn, H., Cacao 942.
Cohn, S. H., Oelfarben 1077.
Cohnen, B., Appretiren 965.
Collan, O., Schwefligsäure 78.
Collin, F. J., Koksofen *8.
Collins, Ch. R., Leuchtgas 51.
Collins, J. M., Färben 975.
Conkling, A., Stärken 965.
Cooke, E. D., Lampenschirm 79.
Cooper, Roheisenmischer 173.
Cooper, Ch. F., Desinfectionsflüssigkeit 383.

Cooper, Ch. F., Anode *383.
Cornett, J. P., Papierstoffholländer 1027.
Couharévitch, Kupferwerke 213.
Cowper-Coles, Sh. O., Galvanoplattirverfahren 334.
Cox, Thermosäule 285.
Cramer, Salzwerk 416.
Cramer, E., Gesimsstücke 745.
— Schmauchanflüge 750.
— Mörtel 778.
Craney, Th., Salzlösungen *346.
— Zersetzungsapparat 347.
— Salzreinigungsapparat *415.
— Aetznatron 423.
Cremer, R., Braunkohlen 6.
Crismer, L., Lösungstemperaturen 1055.
Cross, C. F., Cellulose 1028.
Crot, H., Schnellfilter 524.
Crowther, H. W., Cyanalkalien 550.
Cuncliffe, R., Trockenvorrichtung *1132.
Cuniasse, Kirschwasser 926.
Curin, Krystallisation 819.
Curin, J., Rübenzucker 837.

Dafert, F. W., Collecçao 534.
Dahl & Cp., Wollfarbstoffe 655. 691.
— Beizenfarbstoff 655.
— Monoazofarbstoffe 690.
Dahlmann, C., Grubenlampen 69.
Daix, Zuckersäfte 388.
Dalen, G., Papier 1037.
— Gummisorten 1039.
Dammer, O., Technologie 535.
Dammeyer, C., Saftreinigung 809.
Dams, R., Funkenfänger 93.
Dandison, W., Feuerung 97.
Danert, F., Elektrodenplatte 289.
Dankhoff, A., Aluminiumfass 912.
Dannenberg, O., Thonwaaren 746.
Daunien, Superphosphat 478.
Darling, J. D., Salpetersäure 327.
Darricus, Elektrischer Sammler 289.
Daum, A., Glas 744.
Daus, E., Gasglühlicht 70.
David, L., Photographiren 1041.
Davids, Bakteriengehalt 519.
Davidson, E., Erdöl 19.
— Laugegefäss 256.
Davidson, L., Laugegefäss 256.
Davies Brothers, Bleche 269.
Dege, J., Filterkies 525.
Degener, P., Rieselrüben 800.
Dehne, A. L. G., Wasserreinigung 526.
Deissler, R., Feuerungsroste 92.
— Zugregler 93.
Deissler, R., Klärapparat 526.
Deite, C., Toiletteseife 1065.
Delaunay-Belleville, Feuerungsroste 92.
— Brennkammer 93.
Delbrück, M., Hefenreinzucht 865.
— Presshefe 869.
— Reinhefe 922.
— Langmalz 881.
Delhotel, J. B. E., Reagentienvertheiler 527.
Dempster, D., Schüttelrost 92.
Denamur, Hefe 857.
Denayrouze, L., Glühlichtbeleuchtung *72.
Dennstedt, M., Leuchtgas 78.
— Weizenmehl 785.
Dern, A. D., Gespinnstfasern 954.
Deutsch, W., Kanaltrockenanlage 1133.
Deutsche Continental-Gas-Gesellschaft, Leuchtgas 50.
— Gasglühlichtbrenner 70.
— Gasherde 97.
Deutsche Gasglühlicht-Actien-Gesellschaft, Gasglühlicht 69.
Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt vorm. Rössler, Schmelzöfen *295.
Deutsche Solvay-Werke, Chrom 199.
Dexter, Reinigungsmasse 48.
Diakanoff, N., Aetzen 1021.
Dibbin, W. J., Filtration 527.
Dicke, H., Beleuchtung 71.
Diesener, H., Ringofen 746.
Dieterich, E., Morphiumbestimmung 724.
— Alkaloide 725.
Dieterich, K., Honig 945.
Dietmar, M., Lampen 67.
Dietsche, Gebr., Rührbottich 896.
Dietsche, R., Hopfenextractionsapparat *892.
Dietz, W., Feuerung 93.
Dietzel, A., Legirungen 306.
Dignef, H., Fett 1042.
Direct Automate Stoker Syndicate, Schüttelrost 92.
Disque, L., Pflanzen-Pepton 943.
Dobbie, J., Corybulbin 723.
Dobeneck, v., Baumwollsaatmehl 947.
Dobler, J., Kochherde 97.
Dobriner, P., Alkalimetrie 428.
Dobson, E., Glühschweissverfahren 302.
Döbner, O., Chinolinbasen 554.
— Brucin 722.
Döderlein, Ammoniakmaschine 531.
Domarus, H. v., Desinfectionsmittel 1121.

Donat, M. B. v., Chocolade 941.
Donath, E., Beheizung 100.
— Eisen 130.
— Aluminium 208.
— Abwasser 528.
— Cochenillecarmin 629.
— Luftmörtel 778.
— Dextrin 795.
— Schmieröle 1045.
Donneley, J. G. A., Drehbarer Rost 92.
Donnelly, J. Ch., Zündhölzer 101.
Dorant, K., Indigobildung 628.
Dornig, H., Garne 966.
Dresel, E., Natriumsulfit 421.
— Borax 510.
Dresse, E., Heber *1137.
Droeshut, P., Saftfilter 806.
— Grünsaftfilter 806.
Drossback, G. P., Glühkörperoxyde 512.
Drost, Th., Rübenschnitzel 803.
Drucker, L., Zuckerlösungen 809.
Drummond, D., Zucker 821.
— Zuckerrohr 850.
Dubois, Eisen 138.
Dubois, J. B., Darrtrommel 880.
Duden, P., Hydrazin 729.
Düll, G., Stärke 796.
Dunker, P., Dampfheizungsanlagen 99.
Dunstan, W. R., Aconitin 722.
Dupré jun., T. B., Magnesium 501.
Durand, Huguenin & Cp., Farbstoff 661. 720.
— Polyazofarbstoffe 691.
— Disazofarbstoffe 691. 692.
Durant, F., Zündmittel 102.
Dyckerhoff, R., Cement 761.
— Bindemittel 761.

Eberhardt, A., Rübenschnitzelmesser 801.
Ebert, J. A., Schachttrockner 1135.
Ebert, O., Braunkohlen 7.
Eckardt, W., Kalk *777.
Eckert, C., Ziegelfabrikate 750.
Eder, J. M., Jahrbuch 1041.
Edinger, A., Rhodanate 622.
Edwards, V., Phosphorsäure 499.
Ehinger, A., Papiermaschine 1027.
Ehlert, Chlormagnesium 50.
Ehrich, E., Brauwasser 905.
Eichbaum, F., Ricinusöl 1066.
Eichloff, R., Milchuntersuchung 932.
Eimer & Amend, Calciumcarbidpreise 57.
Einecke, A., Stachelbeeren 878.
Einhorn, A., Oxycarbonsäure 616.
— Hexahydrobenzoësäure 617.
Eisenberg, A., Glanzgold 738.
Eisengiesserei und Maschinenfabrik Bautzen, Maschinen zum Zerfasern 1027.
Eisenschitz, L., Hefe 857.
Eisfelder, J., Flammrohre 94.
Eisner, G., Malzwender 880.
Eitner, W., Gerbstoffe 1092.
— Gerberei 1094.
— Verluste 1095.
— Gewichtsergebniss 1096.
Ekenberg, M., Wollfett 1058.
Ekman, C. D., Dextrongewinnung 1027.
— Sulfitzellstoff 1028.
Elbers, Magnesia 162.
Elbs, K., Bleiaccumulatoren 289.
— Ueberschwefelsäure 367.
Elektricitäts-Actiengesellschaft vorm. Schuckert & Cp., Alkalien 354.
Elektrochemische Werke, Elektrochemie 344.
Ellery, Theervergasung 50.
Emmel, R., Papiermaschine 1027.
Emmerich, R., Bakterien 528.
Emmerling, E., Kohlenhydrate 948.
Endemann, H., Magnesia 502.
— Kohlensäure 514.
Endruweit, C., Metallpapier 334.
Engel, Kohlenstaubexplosion 7.
Engelmayer, L., Siebtrommel 1027.
Engl, M., Elektrodenplatte 289.
Engler, C., Erdöl 13.
— Petrolith 43.
— Indigblau 627.
— Indigobildung 628.
Ephraim, J., Nahrungsmittel 949.
— Jodadditionsverfahren 1056.
Epstein, J. H., Leder 1093.
Erdmann, E., Färben 985. 1024.
Ergang, F., Lederfärbemaschine 1093.
Ermbter, J. H., Aufdrucken 977.
Ernst, O., Bauziegel 753.
Erpff, E., Feuerungen 94.
Esch, F. H., Ofen 99.
Eschweiler, W., Diamine 576. 620.
Estienne, A. D., Ramiestengel 953.
Evans, S., Damascirverfahren 738.
Everest, C. M., Erdölschmieröle 37.
Eversmann, H., Oeldampfbrenner *68.

Fabriques de produits chimiques, Moschus 606.
Fabriques de produits chimiques de Thann et Mulhouse, Cocosnussöl 943.
Fabrion, W., Leim 1117.
Fairweather, W., Formmaschine 164.
Fajans, L., Tannin 1092.

Fallenstein, O., Hohlrost 92.
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp., Rost 271.
— Amidophenolen 371. 565.
— Amidophenolabkömmlinge 371.
— Amidophenolcarbonsäureester 371.
— Amidophenolderivate 371.
— Amidotolyphenylamin 566.
— Naphtalinabkömmlinge 576.
— Rohanthracen 597.
— Benzamid-o-sulfosäure 607.
— Acetylverbindungen 610.
— Halogenessigsäureanilide 610.
— Sulfosäuren 611.
— Salicylsäureacetylamidophenylester 612.
— m-Oxyphenyl-p-amido-o-toluidin 566.
— Säureabkömmlinge 567.
— Amidophenoldisulfosäure 567.
— Indol 567.
— Naphtalinabkömmlinge 576.
— Naphtylendiamine 577.
— Dioxynaphtalindisulfosäure 578.
— Naphtsultamdisulfosäure 579.
— Dioxynaphtalin-α-sulfosäure 581.
— Trioxynaphtalinsulfosäure 581.
— Dioxynaphtalinsulfosäure 582.
— Amidonaphtoldisulfosäure 583. 585.
— Amidonaphtolsulfosäure 584.
— Naphtylamintrisulfosäure 586.
— Phenyl-p-amidonaphtol-o-toluidin 587.
— Amidophenolsulfosäure 588.
— Farbstoffe 630. 631. 632. 643. 644.
— Azinfarbstoffe 636. 698. 699.
— Thiazinfarbstoffe 647.
— Diphenylnaphtylmethan 654.
— Oxazinfarbstoffe 654. 655.
— Azofarbstoffe 692. 694. 697. 701. 705. 981.
— Disazofarbstoffe 692. 697. 700. 702. 704.
— Oxydiphenylaminderivate 694.
— Polyazofarbstoffe 695.
— Basische Farbstoffe 696.
— Nitroabkömmlinge 697.
— Monoazofarbstoffe 702.
— Azoverbindungen 704.
— Somatose 937.
— Färbungen 982.
— Dianisidinblau 982.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Tetrazomonoamidoverbindungen 558.
— Sulfosäuren 561.
— Oxytoluylsäure 591.
— Naphtol-α_2-sulfosäure 591.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Naphtoldisulfosäure 592.
— Diamidodinaphtylmethandisulfosäure 593.
— Anthrachinoncarbonsäure 597.
— Eisenverbindungen 600.
— Pyrazolderivate 613.
— Acetäthylamidophenyläthylcarbonat 614.
— Phenolchinolin 614.
— Amidophenylchinolin 615.
— Oxy-p-phenylchinaldin 615.
— Isochinolin 615.
— Phenolchinaldine 615.
— Methyl-m-jod-o-oxychinolin-anasulfonsäure 616.
— Pyridinabkömmlinge 616.
— Ketonsäureäther 616.
— Farbstoffe 634. 649. 650. 979.
— Azinfarbstoffe 636.
— Alizarin 661.
— Amidoalizarinsulfosäure 662.
— Beizenfarbstoffe 662.
— Küpenfarbstoff 662.
— Hexaoxyanthrachinon 663.
— Nitrorosamin 663.
— Phtalsäure-Rhodamine 663. 664.
— Anthrachinonabkömmlinge 665.
— Hydroxylgruppe 666.
— Anthrachinon 666.
— Chinizarinabkömmlinge 667.
— Oxyanthrachinonfarbstoffe 667.
— Dinitroanthrachinon 668.
— Alizarinreihe 669.
— Bromalizarin 669.
— Amidosulfosäure 670.
— Azofarbstoffe 706. 707. 709. 710.
— Disazofarbstoffe 707. 709.
— Polyazofarbstoffe 710.
— Diazoverbindung 980.
— Paranitranilin 980.
— Azofarben 980.
— Persulfate 981.
— Naphtol 981.
Farmer, J. S., Linoleummosaik 1080.
Farnsteiner, K., Zuckerbestimmung 877.
Faunce, G., Silberraffinirung 330.
Faure, Calciumcyanat 379.
Fauvet, Ch., Vellosin 725.
Feer, A., Azofarben 999.
Fegan, R., Brikettiren 142.
Fehr, E., Eis 530.
Feikis, C., Zink 264.
Feilmann, E., Beleuchtung 79.
Feitler, S., Kaffeebrenner 971.
Felcmann, J., Zuckerverluste 835.
Fellner, A., Aluminium *204.

Ferguson, Dynamitpatronen 465.
Ferrand, P., Goldgewinnung 256.
Ferry Manufacturing Comp., Kohlensäure 529.
Filsinger, Naturhonig 945.
Filsinger, F., Leinöl 1084.
Finsen, O., Blutalbumin 936.
Firmstone, Hochofenschlacke 162.
Fischer, Sandplattenfilter 525.
Fischer, B., Ammonin 427.
— Leitungswasser 519.
— Kanalwasser 528.
— Butteruntersuchung 935.
Fischer, E., Isomaltose 798.
— Zucker 853.
— Enzyine 859.
Fischer, Em., Säuren 570.
— Theobromin 725.
Fischer, F., Kohlenuntersuchungen 7.
— Chemische Technologie 102.
— Wasser 520.
Fischer, H., Gährung 860.
Fischer, J., Färben 973.
Fischer, M., Trommeltrockner 1132.
Fischer, O., Fluoresceïn 653.
— Indulingruppe 654.
— Safranin 654.
— Fluorindine 654.
Fischesser & Cp., Naphtylendiaminsulfosäure 595.
Fleischhauer, Em., Gasreiniger *47.
Fleischhauer, Rich., Scrubberanlagen 47.
Fleissner, F., Chinin 723.
Fleitmann, Th., Nickel 197.
Flemming, H., Lacke 1075.
Fletcher, A. F. E., Chemische Fabriken 428.
Fliess, R., Kohlensäure 514.
Flinthoff, Fuchsinbildung 1014.
Flügge, Wasser 520.
Fölsche, R., Zucker 823.
Fölsing, Gerbung 385.
— Farbholzextracte 626.
Förster, F., Eisen *112.
— Metalllegirungen 268.
Förster, M. v., Jagdpulver 460.
Foniakoff, Entschwefelung 173.
Forchheimer, Ph., Wasserversorgung 522.
Forcrand, De, Calciumcarbid 299.
Foreign Chemical & Electrolytic Syndicate, Entsilberung 250.
Forrest, H. C., Salpetersäure *327.
Forschepiepe, A., Thomasschlacke 482.
Forstreuter, Gebr., Vacuumkochapparat *816.
Fortner, P., Cinchotenin 723.
Foster, L. N., Rauchentwickelung 95.
Foulis, W., Leuchtgas 46.
Foullon, H. B. v., Nickelerz 195.
Fowler, G. F., Silberlegirungen 335.
Fränkel, J., Indigo 629.
Frank, Rübenkrankheiten 800.
— Phoma Betae 800.
— Trockenfäule 801.
Frank, A., Calciumcarbid 55. 297.
— Dynamitexplosion 464.
Frank, E., Industrie 513.
— Margarine 935.
Frank, M., Kohlensäurekältemaschine 529.
Frank, O., Vacuumtrockner 1133.
Franke, E., Leitfähigkeit 289.
Frankenburg, J., Gummistoffe 1086.
Frantzen, M., Löschvorrichtung 68.
Frasch, H. A., Salpetersäure *449.
Frauenholz, P., Hochofenschlacke 161.
Frede, G., Langmalz 922.
Free, J. W., Malzwender 880.
Freise, H., Zündband 102.
Fresenius, H., Oele 1055.
Fresenius, R., Kalk 448.
— Uran 511.
— Analyse 535.
— Stärkezucker 873.
Freson, Hartgussräder 170.
Freudenreich, E. von, Käse 935.
Freund, M., Aconitin 722.
— Narceïn 724.
— Thebaïn 725.
— Vellosin 725.
Freund & Cp., Keimtrommel 880.
Freyhöfer, F., Putzmaschine 881.
Freystadtl, A., Kathedralglas 738.
Freystedt, A., Erdöl 15.
Friccius-Grobien, F. A., Fette *1061.
Frickhinger, A. u. H., Stöchiometrie 535.
Friedeberg, A., Leuchtgas 46.
Friedheim, C., Analyse 535.
Friedrichsen, F. V., Melassefutter 828.
Fries, J. S., Wärmeregler 99.
Friese, G., Kupfervitriol 511.
Fröhlich, O., Isolationsbestimmungen 390.
Frölich, O., Gashahn 68.
Fromm, O., Zinkherstellung 311.
— Sterilisirapparat 932.
Froser & Chalmers, Schachtschmelzofen 213.
Frost, W., Zuckersaft 802.
Fuchs, Petrolsäuren 20.
Fuchs, F., Schwemmsteinindustrie 779.
— Knochenfettverseifung 1066.
Füller, M., Bergarbeiter 275.

Fuhrken, G., Filtrirvorrichtung 525.
Fuhrmann, Kupfergewinnung 214.
Furmann, Schwefelsilber 254.
Furmann, F., Blei 233.
Fyfe, D. A., Futterstoffe 946.

Gade, E. O., Malztrommel *880.
Gäbler, Kohleneisenstein 142.
Gärtner, G., Caseïngehalt 933.
Gaiser, A., Feuerungen 93.
Galley, M., Badeofen 97.
Gallois, Zuckersäfte 388.
Gans, L., Erdöl 42.
Ganswindt, A., Kaliumdichromat 995.
Gantter, F., Glycerin 1075.
Ganzenmüller, Th., Dampfbraupfanne 903.
Gardner, W. M., Chrombeizen 995.
Gareis, J., Drehschieber 50.
Garnier, J., Metallgewinnung 302.
Garrigues, W. E., Kalium 410.
Garroway, W., Aetznatron 424.
Gas Economising Foreign Patents Lin, Gascarburirapparat 51.
Gassmann, Ch., Eugenolderivate 729.
Gattermann, L., Chemiker 730.
Gaupiliat & Cp., Zünder 467.
Gautier, Chlornatriumlösungen 366.
Gawron, J., Druckfilter 807.
Gebauer, F., Elektrolyse 352.
— Färbemaschinen 975.
Geelmuyden, H. Ch., Beleuchtung 77.
Geigy & Co., Farbstoffsulfosäure 660.
— Azofarbstoff 721.
Geissler, F., Garnsträhne 975.
Geldard, J., Gelbbeeren 625.
Genge, R., Keimtrommel 880.
Gentsch, W., Gasglühlicht 102.
Gentzsch, A., Isoliermasse 1084.
Georgievics, G. v., Farbenchemie 730. 988.
— Methylenblau 988.
— Färbeprocess 991.
Gerard, A. Ch., Elektricität *293.
Gerard, Ch., Wasser 526.
Gerlach, A., Dampfheizungsanlagen 99.
Gerlach, M., Phosphorsäure 480.
German, J., Lichtechtheit 1004.
Gesellschaft für chemische Industrie, Oxybenzyliden 569.
— Triphenylmethanreihe 570.
— Oxybenzylidenverbindungen 618.
— Farbstoffe 637.
— Polyazofarbstoffe 711. 713.
— Trisazofarbstoffe 713.
— Safraninfarbstoff 713.
Gessler, E., Färbeapparat 972.
Gewerkschaft Sicilia, Zinkgewinnung 319.
Geyter, G. de, Brauverfahren 894.
Gibb, A., Kupferraffinirung 213.
Giering, J., Teigmaschine 783.
Giesecke, Kohlensäure 514.
Giesler, F. B., Keimtrommel 880.
Gildemeister, E., Limettöl 729.
Gill, Th., Reflector 68.
Giltay, E., Gährung 863.
Girard, A., Gerbsäure 547.
Gladding, Schwefel 392.
Glasenapp, M., Fuselöl 926.
Glenck & Cp., Farbstoffe 642.
Glinzer, Glas 732.
Glücksmann, C., Mineralwasser 529.
Gnehm, R., Färbeprocess 991.
Gobbe, E., Gaserzeuger *88.
Godfrey, H. W., Linoleummosaik 1080.
Göbel, Berlinerblau 379.
Göbel, C., Brenner 100.
Göbel, E., Thebaïn 725.
Göhlich, W., Morphiumhydrochlorid 724.
Goerisch & Cp., Glasgegenstände 737.
— Glasröhren 738.
Goerlich & Wichmann, Ferrocyanalkalien 549.
Görne, F. von, Butteruntersuchung 935.
Goeroldt, W., Wärmeregler 99.
Götz, J., Scrubber 47.
— Rauchverbrennung 94.
Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rössler, Goldscheidung 330.
Goldbach, W., Rohzucker 823.
Goldberg, A., Rhodansalze 552.
Goldschmidt, M., Nitrite 452.
Goldschmidt, Th., Alkaliphosphate 477.
Golinelli, Magnesiacemente 774.
Goltermann, E. F., Ofen 99.
Gooch, F. A., Aluminium *205.
— Alkalien 447.
— Kohlensäure 514.
Gorter, K., Cytisin 723.
Goslich, Dampfpfanne 902.
— Dampfkochung 902.
— Cementprüfung 776.
Goslich, W., Ammoniakmaschine 531.
Gotzky, W., Filteranlage 525.
Graebe, C., Fluoresceïn 653.
Gräger's chem. techn. Fabrik, Gewebstoffe 965.
Graf, F., Bunsenbrenner 100.
Graham, J., Grubenlampen 69.
Grahl, H., Ammoniumsulfat 408.
Grahn, E., Sandfilteranlage 525.
Grasset, E., Nicotin 724.
Gredt, P., Jod 162.

Green, R., Diastase 890.
Greeven, G. A., Garn 965.
Greiner & Friedrichs, Waschflasche *1140.
Grillo, W., Leim 1114.
Grittner, A., Kohlenuntersuchung 7.
Gröbe, E., Holz 1123.
Gröger, F., Funkenfänger 93.
Gröger, M., Mangan 199.
— Metalle 335.
Gröger, R., Rauchverbrennung 94.
Grohn, Müllverbrennung 1124.
Gross, A., Seife 1064.
Grossheim, G., Holzimitation 1123.
Grossmann, G., Grubenlampen 69.
Grossmann, J., Schmiermittel 1124.
Grote, C. E., Auslaugeapparat *1129.
Grotefend, W., Gasheizöfen 100.
Grothe, Th., Gasreinigungsmasse 47.
Grove, D., Röstvorrichtungen 1136.
Grube, E., Petroleumlampe 68.
— Aufhängevorrichtungen 69.
Gruber, M., Mehl 785.
— Theerfarben 945.
Grueber, von, Kunstdüngemittel 489.
Grünwald, M., Schaumfilter 906.
Grützner, B., Metaplumbate 507.
Grundmann, L., Gyps 781.
Günther, C., Milchgerinnung 933.
Günther, W., Anode *303.
Güssefeld, Kunstdüngemittel 489.
Güttler, W., Verkohlungsofen 8.
Guinard, H., Glashohlkörper 737.
Gumlich, E., Thermometerglas 733.
Gunning, J. W., Rohzucker 836.
Gutmann, A., Glastafeln 738.
Gutte, P., Funkenfänger 93.
Guttmann, O., Nitroglycerinfabriken 461.
— Explosivstoffe 535.
Gutzeit, E., Milchgerinnung 935.

Haake, A., Kochapparat 814.
Haarst, J. van, Düngemittel 500.
Haas, B., Schwefligsäure 877.
Haase, E., Papier 1034.
Haase, P., Färben 973.
Haegele, C., Metallniederschläge 334.
Hähle, Guajacol 603.
Haën, E. de, Alkalisuperoxyd 426.
Häusermann, Gaselement 285.
— Elektricität 390.
— Feuerungsanlage 102.
— Alkali 357.
Häussler, J. W., Gasentwickler *68.
Hagemann, G., Dichtungsmasse 1086.
Hagemann, W., Emailliren 270.
Hahmann, R., Ofen 99.
Haig, R., Torf 8.
Halenke, A., Most 876.
Haller, A., L'industrie 535.
— Triphenylmethanfarbstoffe 652.
Hallwell, P. E., Salpetersäure 451.
Halphen, G., Erdöl 29.
— L'industrie 536.
Hamburger, S., Stärkezucker 795.
Hammerstein, O., Chemie 949.
Hanamann, J., Phosphorbestimmung 499.
Hanausek, E., Technologie 950.
Hanausek, T. F., Kaffee 941.
— Mutterkornfrage 944.
Handtke, Bierwürze 908.
Handy, J. O., Stahl 112.
Haneman, L., Reisstärke 792.
Hannemann, A., Asphalt 782.
Hansel, A., Papier 1031.
Hansen, E. Ch., Hefereinzucht 869.
— Gährungsindustrie 950.
Hansen, H., Trockenvorrichtung *1135.
Hantke, C. M., Färben 974.
Hanus, J., Rübenschnitzelmesser 801.
Hara, H. O', Feuerung 93.
Hargreaves, Bleichapparat *382.
— Elektrolyse *349.
Harmet, Nickellegirungen 197.
Harpf, A., Martinschlacke 483.
Hartig, Cement 774.
Hartmann, E., Trockenvorrichtung *1135.
Hartmann, F., Funkenfänger 93.
— Fischbeinleder 1093.
Hartmann, W., Erdölmaschine 98.
Hase, H., Feuerungsroste 92.
Haselhoff, E., Gase 454.
Hasenclever, R., Chlorkalk 446.
Hasse, E., Entsilberung 251.
Hasse, J., Leuchtgas 46.
Hastrup & Cp., Leimfarben 1117.
Hatch, A. F., Generator 88.
Hatfield, R. A., Eisen 184.
Hauck, M., Funkenfänger 93.
Hauenschild, A., Cementuntersuchungen 772.
Hauenschild, H., Kunststein 782.
Haymann, A., Knöpfe 1089.
Head, C. J. A., Regenerativofen 91.
Heath, Kupferproben 233.
Heberlein, F., Tellur 251.
Hecht, H., Schmelzkegel 747.
— Scharffeuerglasuren 752.
— Porosität 754.
Hefelmann, R., Fluor 915.
— Fleischconserven 940.
— Verseifungszahl 945.
— Leinöl 1084.

Hehner, O., Fette 1056.
Heiber, Peruguano 500.
Heidroska, M., Kochherde 97.
Heiler, H., Fettuntersuchung 1056.
Heilmann & Cp., Leinengewebe 987.
Heine, Gebr., Schleuder *1130.
Heine, K., Verhüttung 210.
Heinemann, C., Hopfen 892.
Heinzelmann, G., Schaumgährung 870.
Heinzelmann, R., Mais 921.
— Brennereimalz 922.
— Maischentschäler 922.
Heise, R., Kermesbeerenfarbstoffe 878.
— Heidelbeerfarbstoff 878.
Heiser, A., Portlandcement 757.
Helberger, H., Isolirung 300.
Held, H., Hopfendarre 891.
Held, J., Tennenmälzerei 880.
Helios, Bogenlicht-Reflector 79.
Helldörfer, J., Schlämmvorrichtung 746.
Heller, H., Kunstthran 1044.
Heller, R., Fluoresceïn 653.
Hellriegel, Nematodenvertilgung 801.
Helmers, O., Phenole 601.
— Tumenole 602.
Helmhacker, R., Silber 250.
— Goldseifen 255.
Hempel, Acetylen 58.
Hempel, H., Planrostfeuerungen 92.
Henneberg, R., Leim *1117.
— Trockenapparat *1133.
Henning, C., Hyposulfit 985.
Henning & Wrede, Gaserzeuger 90.
Henriques, R., Verseifungszahlen 1057.
— Kautschuk 1086.
— Fettkörper 1088.
Hentschel, O., Keimtrommel *880.
— Maische 921.
— Talgschmelzapparat 1042.
Hentzschel, L., Milch 932.
Henzold, O., Fettbestimmung 936.
Hepp, E., Fluoresceïn 653.
— Safranin 654.
— Indulingruppe 654.
— Fluorindine 654.
Heräus, Flusssäure 513.
Herbert, W., Feuerungen 94.
Herbig W., Wollfett 1059.
Herde, J., Paraffin 598.
Herfeldt, E., Kaffeebohnen 941.
Herhold, C., Wollreinigung 955.
Hering, Kupfergewinnung 212.
— Schmelzflammofen 213.
Herles, F., Zuckerverluste 835.
Hermann, P., Steingutglasur 752.
Hermite, E., Wasserreinigung *383.
Herrmann, A., Thierhäute 1093.
Herrmann, C., Glasstangen 738.
Herzberg, W., Arundo donax 1029.
— Schreibpapiere 1037.
— Ausdauerfähigkeit 1037.
— Löschpapierprüfung 1041.
Herzfeld, A., Maltose 797.
— Rübenblätter 801.
— Rohzucker 823.
— Zucker 825. 853.
— Speisesyrup 825.
— Rübenzucker 805. 833. 838.
Herzog, E., Seide 959.
Hess, Ch. M., Ofen 99.
Hesse, O., Alkaloide 722.
— Dicotoïn 723.
— Chinaalkaloide 723.
Hess Storage Battery Comp., Elektrische Sammler 289.
Hetherington, Natrium 327.
Heuke, K., Melassereinigung 828.
Heusler, F., Mineralöle 21.
— Erdöl 42.
— Braunkohlentheer 553.
— Paraffin 598.
Hewitt, P. C., Leimbrühe 1116.
— Leimtafeln 1116. 1117.
Heydecke, Schaumkrystallisation 819.
Heyden Nachf., F. v., Ammoniumsalicylat 622.
— Arzneimittel 623.
— Tribromphenol-Wismuth 623.
Hignette, J., Zuckersaft 812.
Hilgard, E. W., Zuckerrüben 798.
Hille, B., Rauchbeobachtung 95.
Hillebrand, H., Rübenschnitzelmesser 801.
Hilliard, J. B., Chlor *437.
Hillig, Kanaltrockner *1134.
Hiltner, L., Knöllchenbakterien 1122.
— Stickstoff 1122.
Hintz, E., Uran 511.
Hittcher, Centrifuge 934.
Hlavati, F., Ammoniak 407.
Hoar, R. W., Oele 1042.
Hodgkinson, W. R. E., Ammoniaksalze 408.
Hoeborn, H., Papiermaschine 1027.
Höfer, H., Erdöl 107.
— Aschenhalden 523.
Höft, Fettbestimmung 932.
Hoeft, M., Glanzstuckmehl 781.
Höhn, J. B., Holzschliff 1040.
Höhnel, M., Metaplumbate 507.
Hömberg, R., Bleichen 974.
Höpfner, C., Chlor 350.
Hörenz, O., Zugregler 93.
— Flammrohre 94.
Hoff, van den, E., Bleiweiss 503.

Hoffmann, E., Melirblau 1012.
Hoffmann, K., Chemikerkalender 536.
Hoffmann, Traub & Cp., Wismuthoxyjodidgallat 623.
Hoffmeister, W., Thomasschlacke 486.
Hofmann, H. O., Feuerfestigkeit 745.
Hofmann, P. W., Plattenthurm 392.
Hogg, Roheisen 138.
Hogg, T. W., Roheisen 170.
Holbek, Th., Zink 264.
Holde, Benzol 554.
— Adeps lanae 1059.
Holde, D., Schmierölunteruchung 1046.
— Schmierölprüfungen 1047.
— Erstarrungsvermögen 1048.
— Oele 1048.
— Schmieröle 1053.
Hollrung, Rübenbau 800.
— Nematodenvertilgung 801.
Holverscheit, R., Alkaliphosphate 476.
Holzhauser, Färbeapparat 971.
Holzner, Hopfen 891.
Hommel, Hämoglobin 599.
Hooper, J. G., Trockenthurm *1136.
Hoppe, C., Leuchtgas 46.
Hoppenstedt, Rübenbau 800.
Horâlek, J., Glycerinverfahren 836.
Horn, A., Chocolade 941.
Horne, W. D., Knochenkohle 839.
Hornig, J. F., Cyanide 548.
Horsin-Déon, Saftfänger 817.
Horton, H. C., Tafelsyrup 851.
Hosoki, M., Porzellanthon 745.
Hotter, E., Obst 944.
Houben, F., Gasheizöfen 100.
Houdet, Colostrum 932.
House, H. A., Oeldampfbrenner 69.
— Gasheizbrenner 100.
— Elektrode *303.
Howe, Stahl 183.
— Kernrösten 209.
Hoyermann, G., Phosphorsäure 485.
Hoz, C. A., Pichmaschine 912.
Hrachovina, F., Trockenvorrichtung 1136.
Huber, C., Bier 916.
Hubert, A., Weingummi 877.
— Fluor 878.
Hucho, Margarine 935.
Huck, W., Krystallisationsbehälter 819.
Hudec, J., Ammoniak 817.
Hübner, G., Depolarisationsmasse 288.
— Füllmasse 288.
Hübscher, A., Gyps 781.
Hüller, H., Schornsteinaufsatz 94.
Hueppe, F., Bakteriologie 950.
Huet, A., Feuerung 93.
Hughes, W., Fischabfälle 1119.
Hulin, L. P., Legirungen 325.
— Alkali 346.
— Elektrolyse *348.
Hulme, F., Streichhölzer 102.
Hulwa, F., Selbstreinigung 1121.
Hummel, Ch., Holzmaserdruck 1123.
Hummel, J., Mang-Koudu 624.
— Ventilago Madraspatana 625.
— Chaywurzel 625.
— Joddalia aculeata 625.
— Chrom 995.
Hummer, J., Verdampfapparat 816.
Hundeshagen, F. Spongien 448.
Hundhausen, J., Stärke *787.
Hundt, K., Elektrolytische Zinkgewinnung 308.
Hunter, J. A., Gusseisen 181.
Hunter, Th. G., Zinngewinnung 268.
Hurter, Natrium 327.
— Kali 410.
Hutchison, R., Wollfett 1057.
Hutchinson, S. P. Feuerungen 93.
Hyatt, W. H., Bleisulfatanstriche 1080.

Illinois Steel Company, Martinofenanlage 174.
Immel, J., Blechglühofen 184.
Immelen, N., Bierfilter 911.
Industriewerke Landsberg, Steine 780.
Ingalls, W. R., Zinnerzlagerstätten 267.
Intze, Wasserwerk 523.
Irwin, W., Leuchtgas 51.
Iwanowsky, D., Gährung 863.

Jacobi, Unterwindfeuerung 97.
Jacobsen, E., Thiole 602.
Jacobson, Frischherd 175.
Jäger, W., Thermometerglas 733.
Jännigen, M., Dampfheizungsanlagen 99.
Jaennigen, M., Aluminium *203.
Jahn, H., Elektrochemie 390.
Jahr, E., Milch 932.
— Speisefett 943.
Jalowetz, E., Dampfkochung *897.
— Malz 914.
Janssen, J. H., Schachtofen 756.
Jantsch, E., Drucke 987.
Jaroljmek, L., Sprengarbeit 468.
Jasper, Erdöl 16.
Jaubert, G. F., Safranin 654.
Javaux, Zuckersäfte 388.
Jeanmaire, P., Küpenblau 1018.
Jeanty-Vergnant, Dr., Diasthrose 911.
Jelinek, H., Verdampfapparate 817.
Jensch, E., Hochofenschlacke 162.
— Kupfer 209.

Jensen, H. J. E., Filterpresse 807.
Jesser, L., Alkalitäten 838.
Jindrich, H., Weichguss 163.
Jochum, P., Rohstoffe 745.
Jörden, C. A., Teigmaschine 783.
Jörgensen, A., Weinhefe 855.
John, H., Schornsteinaufsatz 94.
Johnson, S. A., Flammrohre 94.
Jolles, Ad., Margarine 950.
Joly, H., Auskunftsbuch 1124.
Jordis, E., Galvanoplastik 335.
Jost, C., Asphalt 782.
Jüptner, H. v., Eisen 126. 133.
— Gichtgasanalysen 146.
Juhler, J., Hefe 859.
Jung, Th., Roheisenindustrie 148.
Junge, A., Zinkentsilberungsblei 395.
Jungmann, E., Brot 786.
Jurisch, K., Chemische Fabriken 428.
— Gefahren 536.

Kabrhel, G., Sandfiltration 525.
Käferle, F., Dampfheizungsanlagen 99.
Kämmerer, H., Wasser 528.
— Hopfendarren 892.
— Biere 913.
Kahlbaum, G. W. A., Mischluftpumpe *1137.
Kaiser, G., Trockenapparat *978.
Kaleczok, J., Fettextractionsapparat 1042.
Kalkbrenner, C., Kochherde 97.
Kalkstein, v., Polysulfin 427.
Kalle & Cp., Amidobenzylalkohol 556.
— Naphtol-α_2-säure 594.
— Toluylsäure 594.
— Kresol 594.
— Dioxynaphtalin-β_2-sulfosäure 594.
— Naphtoldisulfosäure 595.
— Naphtylamin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure 595.
— Dinitrosostilbendisulfosäure 645.
— Disazofarbstoffe 714.
Kallensee, E., Auslaugevorrichtung *1128.
Kalman, W., Sodawasser 529.
Kann, A., Hohlkörper 737.
Kapp, G., Kraftübertragung 391.
Karasek, A., Azofarbstoffe 999.
Karcz, M., Rohzucker 836.
Karger, A., Papierstoffholländer 1027.
Karlik, H., Verdampfapparat 816.
Kaspar, R., Kalkmessvorrichtung 805.
Kassner, G., Bleioxyd 506.
— Erdalkalisalze 506.
— Melasse 830.
Kastner, B., Feuerung 93.
Kathreiners Malzkaffeefabriken, Kaffeeersatz 941.
Kathreiners Malzkaffeefabriken, Röstvorrichtungen 1136.
Katzer, F., Anthracit 8.
Kauffmann, H., Benzaldehyd 379.
Kaufmann, L., Aluminium 598.
Kaul, C. F., Zugregler 93.
Kayser, E., Hefe 864.
— Milchsäuregährung 871.
Kaysser, Petrolith 43.
Kebler, L. F., Morphium 724.
Keep, Gusseisen 173.
Keep, W. J., Eisenguss 170.
Keferstein, O., Ozon 369.
— Ozon-Bleichanlage 384.
Kegler, D., Glühofen 184.
Kehrmann, F., Fluorindine 654.
Keidel, O., Ofen 99.
Keim, A. W., Wandmalerei 1080.
Keiser, E. H., Allylen 544.
Keith, Gold *261.
Keller, Schwefelbestimmung 233.
— Gasreinigung 48.
Kellner, Salzlösungen *365.
Kellner, C., Elektrolyse *339.
— Chlorgewinnung *341.
— Alkalisalze 344.
— Elektrische Bleiche 379.
Kellner, O., Brauerei 909.
Kemmann, Glühlicht 69.
Kempe, D., Melasse 831.
Keppler & Wagner, Läuterbottich 894.
Kern, S., Panzerplatten 194.
Kertész, A., Diaminfarben 997.
Kestner, P., Pulsometer *1138.
Ketterer, M., Teigmaschine 783.
Kickelhayn, F. A., Gerste 879.
Kickhefel, J., Feuerthür 93.
Kiesow, A., Dochthülse 67.
Kiliani, Elektrochemie 344.
Kiliani, H., Digitalinum verum 723.
Killing, C., Brotuntersuchung 935.
Kindermann & Cp,, Löschvorrichtung 68.
Kinzlberger & Cp., Azofarbstoffe 716.
Kippenberger, C., Magnesiumcarbonat 502.
— Alkaloide 730.
Kissling, R., Erdöl 24. 42.
— Leuchterdöl *24.
— Polysulfin 427.
— Oele 1045.
Kitschelt, M., Theerfarbstoffe 1009.
Kitson, A., Gaserzeuger *88.
Kjeldahl, J., Zuckerarten 834.
Klason, P., Trichlormethylschwefelchlorid 545.
Kleber, Cl., Pfeffermünzöl 729.
Kleier, H., Thonwaaren 746.

Klein, J., Badeofen 97.
— Gasheizöfen 100.
— Metallniederschläge 333.
Kleine, J., Absperrvorrichtung 50.
Klemm, P., Papierfasern 1040.
Klimont, J., Harzölbestimmung 1055.
Klimsch, J. O., Harzseifen 1065.
Klingert, O., Teigmaschine 783.
Klippert, Kunstdüngemittel 489.
Klöcker, A., Hefe 857.
Klönne, A., Gasometerglocken 50.
Kloos, Kalisalze 409.
Klose, Steinkohlen 7.
Kmonicek, J., Saftreinigung 805.
Knackstedt, G., Garnsträhne 975.
Knapp, Chromtinte 1041.
— Porzellanfabrikation 749.
— Silicate 749.
Knecht, E., Handbuch 1041
Knobloch, J., Ozon 448.
Knöfler, O., Elektrolyse 352.
Knösel, Th., Holländertröge 1031.
Knoll & Cp., Ferropyrin 616.
Knoop, A., Kohlensäure 514.
Knoop, C. H., Heizgas 86.
Knorre, G. v., Chlor 336.
Kobert, Brauerei 909.
Koch, F., Schornsteinaufsatz 94.
— Galläpfel 547.
Kock, H., Flachbrenner 67.
Köhler, A., Pepsinlösung 948.
Köhler, H., Anthracenbildung 554.
Köhler, O., Kalkmilch 805.
— Schaumkrystallisation 819.
— Rohzucker 823.
Köhler, S., Glasiren 752.
Köhne, A., Färbeapparat *173.
Kölle, W. F. A., Gasherde 97.
König, J., Gase 454.
— Fleischextract 940.
Königs, W., Chinaalkaloide 723.
Körner, P., Wollfärberei 996.
Köster, Fourniere 1123.
Koffler, F. W., Verzinken 268.
Kohn, M., Diffusionssaft 806.
Kolonits, J., Patronenhülse 464.
Komers, K., Rübensaft 833.
— Invertzuckerbestimmung 834.
Kommernitzky, Ofen 99.
Konemann, W. A., Generator 88.
Korda, D., Kohlenelement 287.
Kosai, J., Sakehefe 859.
Kosmann, B., Volumendichte 274.
— Steinsalz 414.
— Cement 769.
Koss, R., Kerzenhalter 67.
Kossel, Arzneimittel 624.
Kostanecki, v., Fisetin 624.
Kouindjy, P., Solaröl 69.
Kowitzke & Cp., Zugregler 93.
Koydl, Th., Osmoseapparat 829.
Krämer, G., Erdölverarbeitung 30.
Krafft, E., Eugenolderivate 729.
— Seife 1006.
Kraft, G. W., Schüttfeuerung 93.
Kratzenberg, H. J., Seife *1064.
Krebs, W., Vanille 946.
Kreft, E., Kühler 530.
Kreichgauer, A., Bleibestimmung 250. 335.
Kreider, A., Kalium 410.
— Alkalien 447.
Kreider, D. A., Perchlorate 448.
Krell, G., Schwefelsäure *394.
Kreusler, U., Analyse 536.
Kreuter, F., Wasserwerke 522.
Kreuzpointer, P., Eisen 192.
Krey, Oelgas 61.
Kröber, E., Hefeglycase 859.
— Malz 888.
Kröhnke, B., Wasserreinigung 524.
Kröker, K., Rübenzucker 833.
Krickmeher, E., Erdöllampe 68.
Krieg, H., Schleudervorrichtung 527.
Kron, R., Wasser 527.
Kroupa, G., Schwarzkupfer 215.
— Kupfergewinnung 217.
— Blei 233.
— Zinkentsilberung *252.
— Gold 255. 256.
— Cyanidverfahren *257. 261.
Krüger, F., Traubenmost 876.
— Alkohol 926.
Krüger, J., Glühkörper *69.
Krüger, O., Bleichen 975.
Krüger, W., Zuckerrohr 850.
Krug, W. H., Tanninbestimmung 1106.
Kruis, K., Alkohole 864.
Krupp, Fr., Entschwefelung 176.
— Mangan 197.
Kruse, M., Litophanie 754.
Kubli, R., Buntätzungen 1021.
Kuck, J., Zugregler 93.
Kudelka, F., Rüben 800.
Kudlicz, Feuerung 93. 95.
Kühn, J., Laboratorium 950.
Künkler, A., Maschinenschmierung 1124.
Küpper, P., Teigmaschine 783.
Kürsten, R., Cassiaöl 728.
Kuhlmann, Gebr., Sandform 163.
Kuhn, E. W., Pasteurisirung 911.
Kukla, A., Würzekochen 904.
Kulisch, P., Wein 876.
— Ausleseweine 873.

Kumpfmiller, A., Sulfitcelluloseablaugen 1027.
Kunath, Chlormagnesium 50.
Kupffender, H., Wollfettuntersuchung 1059.
Kurth, Wasser 525.
Kusatz, Langmalz 881.
Kusserow, K., Darrmalz 905.
Kuster, F. W., Jodstärke 794.
Kuwert, W., Tinte 1089.
Kwitka, Erdöl 33.
Kwitkewicz, F., Rostreiniger 93.

Lach, B., Ceresinindustrie 44.
— Stearinindustrie 1062.
— Rohglycerin 1072.
— Glycerinfabrikation *1072.
Lach, M., Harzdestillation 1085.
Lachaume, H., Filter *807.
Ladenburg, A., Conicin 723.
Laer, H. v., Mischhefe 860.
— Hefe 857.
— Bier 911.
Lafar, F., Gährung 870.
— Säurebildung 871.
Lagerie, E. R., Wollentfärbung 954.
Lamb, Th., Schmelzpunkte 513.
Lampe, Th., Badeofen 97.
Lamprecht, R., Sprengstoffe 468.
Landis, Hochofenschlacke 162.
Lang, A., Gerste 880.
— Salvatorbier 912.
Lang, O., Petroleumquellen 107.
Langbein, G., Handbuch 391.
Lange, G., Cellulose 947.
Lange, H., Bleichen 974.
Langenbeck, Feuerfestigkeit 745.
Langer, Th., Beweglicher Rost 92.
— Rauchverbrennung 94.
— Locomotivfeuerungen 97.
— Brauerei 902,
Langhans, R., Cellulose 957.
Lapp, V., Bierwürze *894.
Lasche, G., Chlor 432.
Lasne, H., Thonerde 500.
Lassar-Cohn, Aether 543.
Laszczynski, St. v., Leitfähigkeit 289.
Lauber, E., Baumwolle 983.
— Aetzen 1020.
Lauder, A., Corybulbin 723.
Lauer, J. v., Detonationszündung 467.
— Percussionszündung 467.
Lauffer, O., Kesselsteinmittel 526.
Lauke, W., Syrup 821.
Laur, Robert'sche Birne 176.
Laurie, Theerfarbstoffe 722.
Laval, P. de, Schüttelrost 92. 93.
— Schmelzen 294.
Lecharlier, J., Schornsteinaufsatz 92.
Lecoeuvre, Nickelbestimmung 197.
Ledden-Hulsebosch, Alkaloide 725.
Ledebur, A., Werkzeugstahl 184.
— Flusseisen 191
Lederer, L., Oxycarbonsäure 561.
— Phenole 601.
— Phenoxacet-p-amidophenolabkömmlinge 619.
Ledoux, Kupfer 233.
Lee, Th. W., Presskohlen 8.
Légier, Zucker 825.
Lehmann, K. B., Brotuntersuchung 787.
— Nahrungsmittel 944.
— Schwefelkohlenstoff 403.
Lehmann, R., Feuerungsroste 92.
Lehnartz, J. F., Rübenschnitzelmesser 801.
Lehne, A., Farbstoffe 1005.
Lehner, F., Cellulose 957.
Leitersdorfer, L., Seife 1004.
Lemcke, M., Zündschnuren 465.
Lennhof, J., Natriumsulfit 421.
— Borax 510.
Lenz, O., Kupfergewinnung *329.
Lenz, R., Papierfestigkeit 1040.
Leonard, M. E., Schiesspulver 460.
Leonhard & Cp., Dimethyl-m-amido-p-kresol 564.
— Nitrosomethyl 565.
— Nitroso-m-amido-p-kresol 565.
— Farbstoffe 645. 656. 716. 717.
Lermer, Hopfen 891.
— Lupulin 893.
Leuchs, G., Emailliren 270.
Lévéque, Melasse 830.
Levinstein, J., Schwefelsäure 394.
Levy, N., Scheideschlamm 838.
Lewes, V. B., Aethylen 51.
— Acetylen 58.
Lewin, L., Formaldehyd 601.
Lewis, H., Cement 776.
Lewkowitsch, J., Dynamitglycerin 462.
— Seifenunterlauge 1072.
— Chemical Analysis 1124.
Lexa, J., Kalkscheidung 806.
Lexow, Ch. K., Scheinwerfer 79.
Leyser, E., Biere 906.
Leyser, F., Tellertrockner 1136.
Liander, R., Torf 8.
Lichtenfeld, F., Darre 1136.
Lieb, J. G., Kerzenlaternen 67.
Liebenthal, E., Lichtmessung 79.
Lieberich Söhne, Glockenfilter 873.
Liebermann, C., Hygrin 724.
— Analysen 1014.

Liebermann, L. C., Zuckerkrystalle 820.
Liebrecht, A., Jodverbindungen 599.
— Silberverbindung 624.
Liebreich, Mineralwasser 529.
Liebrich, Eisen 132.
Liechti, L., Chrom 995.
Liepe, Ph., Funkenfänger 93.
Liesegang, R. E., Leimung 1036.
Lifschütz, J., Wollfettuntersuchung 1059.
Lillie, S. M., Verdampfapparat 816.
Linde, C., Kältemaschine 530.
Linde, O., Hydrastinbestimmung 724.
Lindemann, O., Elektrolytische Zinkgewinnung 308.
Lindner, F., Absperrvorichtung 50.
Lindner, P., Enzyme 859.
— Nachgährung 908.
Lindner & Merz, Erdwachs 43.
Link, G., Naphtolen 617.
Linke, Ofen 99.
Linkenbach, Färbeapparat *971.
Lintner, C. J., Stärke 796.
— Hefeglycase 859.
— Isomaltose 861.
— Lupulin 893.
Lippmann, E., Apochinin 723.
Lippmann, E. O. v., Zuckerarten 950.
Lissenko, Erdölseife 33.
Livache, A., Oele 1085.
Liversidge, A., Kohlendioxyd 514.
Lock, W., Gold 255.
Löb, W., Elektrolyse 379.
Lönholt, W., Feuerungsroste 92.
Löser, C., Cement 756.
Löwenberg, G., Petroleum 20.
Löwenherz, Natriumpersulfat 366.
Löwenthal, R., Handbuch 1041.
Löwy, E., Methylenblau 988.
Logos & Cp., Hefe 857.
Lohmann, A., Metallguss 302.
— Bleichen 964.
— Trockenapparat 978.
— Färberei 1024.
Lohmann, P., Wollfettuntersuchung 1059.
Loll, R., Lampencylinder 68.
Longhaye, J., Bessemerflusseisen 175.
Lonholdt, F., Gasheizöfen 100.
Lookeren-Campagne, C. J. van, Indigobildung 627.
— Rohrsaft 850.
Lorenz, Salzsäure 432.
Lorenz, H., Kühlmaschine 530.
— Kälte 531.
Lorenz, J., Zugregler 99.
Lorenz, R. O., Zinkgewinnung 319.
Lorenz, R., Zinkgewinnung 322.
— Zinntetrachlorid 511.
Loschelder & Korting, Schleuderapparat 820.
Low, A. H., Manganbestimmung 199.
— Kupferbestimmung 233.
Lübbert, A., Grundwasser 525.
Lüddecke, Kunstdüngemittel 489.
Lüdy, F., Airol 623.
Lueg, C., Eisen 159.
Lüpke, R., Elektrochemie 391.
Luez, A. F., Kühlvorrichtung 934.
Luhn & Cp., Salmiak-Terpentinseife 1065.
Lund, Abwasserreinigung 383.
Lunge, G., Bleikammerprocess 392.
— Plattenthurm 392.
— Schwefel 392.
— Schwefelsäure 403.
— Chlor 438.
— Weissblech 511.
— Soda 536.
— Quarz 774.
— Zähflüssigkeit 1057.
— Apparate *1126.
Lungwitz, E., Specköl 1055.
Lunn, A., Dampfheizungsanlagen 100.
Lutz, H., Feuerung 94.
Lux, J., Knochenkohle 808.
Luzar, J., Wasser 527.
— Malzwender 880.
Lwowski, S., Verdampfung *814.
Lyte, F. M., Elektrolytisches Verfahren *343.

Maas, Schwefelbestimmung 233.
Mabille, V., Teigmaschine 783.
Macdonald, A., Blei 249.
Macnab, W., Sprengstoffe 472.
Mächtle, C., Apparate 1137.
Märcker, M., Düngemitteluntersuchung 483.
— Thomasmehle 484.
— Zuckerrübendüngung 798.
— Zuckerrüben 801.
— Zuckerfabriken 806.
Mager, A., Petroleum 20.
— Dochte 67.
Magirius, J., Koksofen 10.
Majert, W., Vanilin 605.
Malbot, H., Phosphate 475.
Mallmann, F., Moselweine 876.
Mandl, G., Kerzenhalter 67.
Manhes, P., Kobalt 195.
Mankiewicz, Strychnin-Untersuchung 725.
Mann, P., Fluor 915.
— Leinöl 1084.

Manoury, H., Zucker 825.
— Melasse 830.
Mansfeld, M., Schweinefett 945.
Manzella, E., Cement 771.
Marchet, J., Holz 1123.
Marchlewski, L., Chlorophyll 624.
— Indigotin 629.
— Chlorophyll 730.
Marcot, Ch., Glasverzierung 738.
Marino-Zuco, F., Alkaloide 723.
Markusfeld, Feuerung 96.
Marshall, F. D., Wärmespeicher 92.
Martens, A., Eisen 185.
— Kupfer 232.
Martin, M., Gerstenkaffee 941.
— Röstvorrichtungen 1136.
Martinand, V., Wein 876.
Martini, C., Flammöfen 97.
— Dampfheizungsanlagen 99.
Marx, J., Plumbate 506.
Maschinenfabrik Grevenbroich, Wasser 530.
Maschke, A., Zugregler 99.
Maslowski, B., Aetzfarben 1020.
Masuhr, C., Pasteurisirapparat 911.
Matern, J., Schmauchanflüge 750.
Mather, W., Gewebe 975.
Matos, L. J., Bleiche 382.
Matousek, R., Filtereinlage 807.
— Saftzuflussregler 806.
Matrin, Sophora angustifolia 725.
Matter & Cp., Mischgasapparat *90.
Matthes, M., Deuteroalbumosen 600.
Matthes & Weber, Zinkgewinnung 306.
Matthiesen, F., Dampfheizungsanlagen 100.
Matton, J., Bleiproduction 284.
Maumené, Saftreinigung 813.
Maxim, H., Zündmasse 463.
Maxwell, Zuckerrohr 850.
May, F., Rübenzucker 825.
Mayer, H., Nadelhölzer 1124.
Mayer, R., Phtaleïngruppe 670.
Mayrhofer, J., Nahrungsmitteluntersuchung 950.
Mays, J. A., Trennung 213.
— Entsilbern 250.
Mecklenburg, G., Halbwollfärberei 1006.
Medicus, L., Maassanalyse 537.
— Wollfettuntersuchung 1059.
Mehlen, F. A., Muffelofen 747.
Meissner, C., Bergarbeiter 275.
Mendl, J. L., Kohlensäure 529.
Menges, Accumulatorenplatten 289.
Menne, F., Flusseisen 193.
Menzel, Spritzverfahren 414.
Merck, E., Brenzcatechin 561. 613.
Merck, E., Eisenhämol 599.
— Guajacol 612.
— Guajacoläthylenäther 612.
— Skopoleïn 613.
— Laktyltropeïn 613.
— Theobromin 725.
— Bericht 730.
Merck & Cp., Superphosphat 477.
— Peru-Guano-Einfuhr 1121.
Merkur, G., Bedrucken 976.
Merton & Cp., Kupferproduction 283.
Metallgesellschaft Frankfurt a. M., Statistische Zusammenstellung 275.
Meter, E., Vorfeuerung 93.
Meyer, A., Stärkekörner 951.
Meyer, E., Thomasschlacke 482. 483.
— Melasse 830.
Meyer, F., Cement 761.
— Waschflasche *1140.
Meyer, F. M., Cement 769.
Meyer, G., Thermoelektricität 285.
Meyer, G. F., Extracte 943.
Meyer, J., Flusseisen 177.
Meyer, L., Rostreiniger 73.
— Filterpresse 807.
Meyer, R., Fluoresceïn 653.
Meyer, R. O., Wärmeregler 99.
Meyer, Rich., Farbstoffe 731.
Meyer, V., Atomistik 537.
— Säuren 570.
Meyer, V. A., Schmelzpunkte 513.
Michaelis, E., Hyposulfit 985.
Michaelis, P., Analysen 1014.
Michalk, W., Rauchverbrennung 94.
Michel, R., Färberei 1006.
Middleton, G. H., Löschvorrichtung 68.
Miethe, A., Lehrbuch 1041.
Mignot, A., Eisen 135.
Miller, N. M., Glaswalzmaschine 737.
Miller, W. v., Cinchonin 723.
Mills, J., Feuerungen 97.
Milroy, J. H., Fleisch 937.
Mitscherlich, Sulfitzellstoff 1028.
— Klebstoffe 1119.
— Apparate *1132.
Mittelmeier, H., Stärke 796.
Mittelocher, A., Celluloidtafeln 1088.
Mixer, Eisen 138.
Mjöen, Opium 724.
Möbius, Goldscheidung *331.
Möhlau, R., Oxazinfarbstoffe 670.
Möhrstädt, G. W., Dochtschraube 67.
Möller, G., Speisesyrup 825.
— Gravimeter 839.
— Trockenanlage *1134.
Möller, P., Druckwasserversorgung 522.
Möller, W., Schwefelsäure 402.
Moeser, L., Salze 509.

Möslinger, W., Most 876.
Mohr, P., Pentosen 914.
Mohs, J., Thonwaaren 746.
Moissan, H., Gusseisen 170.
— Bohrstahl 194.
— Ferrosilicium 194.
— Titan 200.
— Legirungen 201.
— Aluminiumcarbid 297.
Moldenhauer, Rubinglas 735.
Moller, F. J., Hefe 388.
Mollier, R., Kohlensäure 531.
Mommer & Cp., Apparate *1130.
Monari, A., Kaffeerösten 941.
Monten, L., Wollfett 1058.
Moraczewski, W. von, Caseïn 936.
Morani & Cp., Generatoren 86.
Moreau, P. A., Kalkstein 781.
Morris, H., Stärke 797.
— Hydrolyse 859.
— Isomaltose 861.
Motard & Cp., Fettdestillation 1062.
— Ricinusöl 1066.
Moulan, Ph., Roheisenmischer 173.
Moulan, Th., Nickeleisen 194.
Muchall, Beleuchtung 71.
Mühe, H., Nachf., Kühlvorrichtung 530.
Müller, A., Pülpeabsonderung *788.
— Apparat 1127.
Müller, C., Giessereiroheisen 156.
Müller, E., Färbekessel 1006.
Müller, E. J., Lederfärberei 1104.
Müller, G., Sterilisirapparat 931.
Müller, H., Gaslöthvorrichtung *1125.
Müller, H. F., Salmiakgeist 404.
Müller, K., Warmwasserheizungsanlage 100.
Müller - Landsmann, Rauchverbrennung 94.
Müller, O., Velvetfärberei 1024.
Müller, R., Feuerungen 97.
— Schnitzelverwerthung 803.
Müller, T. H., Feuerungsroste 92.
Münsberg, B., Speisefett 943.
Müntz, A., Austern 941.
Münzing, L., Nickelgewinnung 196.
Muller, P. Th., Triphenylmethanfarbstoffe 652.
Mulready, M., Schüttelrost 92.
Murke, F., Strontianhydrat 502.
— Scheidung 806.
Murray, A., Formmaschine 164.
Murray, W. F., Thonwaaren *746.
Muspratt, Natrium 327.
Mylius, F., Zinkherstellung 311.

Nacke, E.H., Papierstoffholländer 1027.
Nafzger & Rau, Bindemittel 1082.
Nagel, J., Wassersterilisirapparate 526.
— Sterilisirapparat 931.
Nagy Ilosva, L. J. de, Beleuchtung 78.
Nahm, Milch 932.
Natterer, K., Meerwasser 518.
Neffgen, S., Formsteine 780.
Negrescu, Helcosal 623.
Neitzel, E., Diffusionsgase 802.
Nemitz, C., Dämpfer 921.
Neubauer, H., Phosphorsäure 499.
Neubecker, C. A., Hopfen *891.
Neuendorf, H., Alkalicarbonate 423.
Neumann, A., Aufhängevorrichtungen 69.
Neumann, B., Bleibestimmung 250.
— Zinkbestimmung 267.
— Metalle 335.
Neumann, F. A., Metalle 269.
Neumann, H., Gasgenerator *86.
Neumann, P., Kerzenlöscher 67.
Neumeister, R., Deuteroalbumosen 600.
Nicko, O., Glasstopfen *738.
Nicolai, O., Aluminium 208.
Nieczoreck, R., Löthkolben 302.
Niemann, M., Gasbehälterglocken 50.
Niesen, W., Feuerungsroste 92.
Nieske, A., Kesselspeisewasser 526.
Nietzki, R., Fluoresceïn 653.
— Safranin 654.
— Beizenfarbstoffe 719.
— Thioninfarbstoffe 721.
— Farbstoffe 731.
Niewerth & Cp., Feuerungen 97.
Nirschy, L., Weichguss 163.
Nissenson, H., Bleibestimmung 250.
— Zinkbestimmung 267.
Nivière, G., Weingummi 877.
— Fluor 878.
Nobbe, F., Knöllchenbakterien 1122.
— Stickstoff 1122.
Nobis, H., Stahlnadel 270.
Nölting, E., Diamidophenylnaphtylketone 660.
Nördlinger, H., Palmkerne 1044.
— Schmiermittel 1045.
Nösselt, Kesselspeisewasser 526.
Nöthling, E., Eiskeller 951.
Nolte, Wärmeausnutzung 98.
Norton, Th. H., Holzimprägnirung 1122.
Nottbeck, W. F. v., Torf 5.
Novarese, V., Quecksilber 267.
Noyes, A. A., Nitrobenzoësäure 378.
Noyes, W. A., Eisen 134.
Nuttall, G. H. F., Luftfeuchtigkeit 100.

Obermaier, J. O., Färberei 972.
Ochs, K., Diaphragmen 289.
Oddo, G., Cement 771.
Oehler, K., Amidophenol 568.
— Polyazofarbstoffe 718.
— Azofarbstoffe 719.
Oehlmann, E. H. C., Ofen 99.
Oehmichen, R., Silberlegirungen 274.
Oertel, R., Ofen 99.
Oesinger & C., Zeugdruckfarben 987.
Oettel, F., Magnesium 329.
— Elektrolyse 337.
— Kaliumchlorat 361.
Ohlen, P. E., Glühlampen 70.
Oliver, Th. T., Gewinnung von Metallen *305.
Oliveri, V., Nicotin 724.
Olschewsky, W., Schmauchanflüge 750.
Oncken, G. A., Feuerung 97.
Oppermann, C., Aluminium 207.
Oppermann, G., Elektrochemie 384.
Oppermann, H., Genussmittel 942.
Ortmann & Herbst, Pasteurisirapparat 911.
Oschatz, F. L., Beschickungsvorrichtung 93.
Osenbrück, A., Kälte 529.
Osmond, F., Analyse 185.
Ost, H., Stärke 798.
Ostwald, W., Elektrochemie 289. 391.
Otte, F., Cadaver 1119.
Otto & Cp., Koksofen *10.
— Otto-Hoffmann'sche Oefen 12.
Otto, F. E., Trockenvorrichtung *1133.
Otto, M., Spiritus 924.
Otto, W., Aufhängevorrichtungen 69.
Overn, F., Glasplatten 737.

Paasch, W., Sterilisirapparat 931.
Pässler, Sämischleder 1096.
Pässler, J., Gerberei 1104.
— Analyse 1106.
Paislay, D., Glühlampen 79.
Palencsar, A., Riemenstreckmaschine 1094.
Panek, Zuckerfärbung 837.
Parenty, H., Nicotin 724.
Parker, Elektrochemie 344.
— Lackanalyse 1085.
Parker, J. G., Gerbstoffextracte 1089.
Parmentier, F., Mineralwasser 529.
Partheil, A., Wein 876.
Passburg, E., Verdampfapparat 815.
— Trockenapparat *1131.
Pataky, H. u. W., Silicate 509.
Pataky, W., Bleiverbindungen 502.
Pate, L., Fisetin 626.
Paterson, E. J., Anode *383.
Paterson, E. J., Desinfectionsflüssigkeit 383.
Patterson, J., Rauchverbrennung 94.
Pattinson, J., Eisen 134.
Paturel, G., Düngemittel 498.
Paulsen, H., Nahrungsmittel 942.
Pawlewski, B., Allofluoresceïn 670.
Payelle, R., Natriumbisulfit 422.
Pechmann, H. v., Hydrazin 729.
Peckham, S. F., Erdöl 20.
Peco, C., Theerfarben 1016.
— Nitrosaminroth 1018.
— Reserven 1024.
Peipe, A., Brenngut 747.
Peipers & Cp., Hartguss 163.
Peipers, G. W., Eisen *109.
Peitz, E., Koksofen 10.
Peitzsch, B., Soda 418.
Pelet, H., Chlor 438.
— Zuckerfabrikation 824.
Pelzer, F., Feuerungsroste 92.
Peniakoff, D. A., Aluminium 202. 203.
— Alkalialuminat 503.
Pennington, M. E., Wolfram 201.
Perger, H. v., Calciumcarbid 299.
Perkin, A. G., Mang-Koudu 624.
— Maclurin 724.
Perkin u. Hummel, Ventilago Madraspatana 625.
— Chaywurzel 625.
— Joddalia acculeata 625.
— Gelbbeeren 625.
— Fisetin 626.
— Maclurin 626.
Perl, J., Vernieren 1081.
Pernet, J., Thermometerglas 733.
Perret, J., Sahara-Sand 774.
Perthuis, G., Cyane 50.
Pertsch, A., Rosenöl 727.
Peska, Z., Zuckerbestimmung 834.
Peter, Beizen 979.
Petermann, A., Düngemittel 798.
Peters, H., Cylinderdruckmaschine 976.
Peters & Cp., Feuerungsroste 92.
Petit, P., Malzbereitung 882.
Pettit, H., Glasplatten 737.
Petzival, E., Zuckerlösung 833.
— Zuckerbestimmung 834.
Peuchen, St. C., Concentration *299.
Peuchen, St. P., Verdampfverfahren 300.
Peuckert, M., Alkohol 926.
Peukert, W., Elektrolyse 289.
Pfeifer, Th., Nitratstickstoff 501.
Pfeiffer, E., Rohzucker 837.
Pfeiffer, G., Gase *1125.
Pfeiffer, J., Sandstein 781.

Pflaum & Gerlach, Dampfheizungsanlagen 100.
Pfleger, J., Alkalimetalle 268.
Pfleiderer, A., Kochherde 97.
Pfleiderer, P., Backofen *783.
Pflugge, P. C., Cytisin 723.
— Baptitoxin 723.
Phelps, J. K., Kohlensäure 514.
Philip, M., Azofarbstoffe 999.
Philippi, W., Dampfheizungsanlagen 100.
Phillips, H. L., Presse 737.
Phipsom, T. L., Rohrzucker 547.
Piat, A., Schmelzofen *163.
Pich, F., Kaltluftmaschine 530.
Pictet, A., Nicotin 724.
Piefke, C., Filterkies 525.
Pieper, C., Rauchverbrennung 94.
— Diaphragmenkasten *344.
— Kartoffelconserve 946.
Pieper, O., Phosphorsäure 482.
Pièrre, Ch. La, Metallüberzug 270. 271.
Pilz, E., Abziehbilder 1083.
Pinner, A., Nicotin 724.
Pintsch, J., Glühkörper *69.
Piorkowski, Typhusbacillen 944.
Pitsch, L., Schornsteinaufsatz 94.
Pitsch, O., Düngemittel 500.
Plath, G., Thonkühlschlange *1139.
Plato, F., Branntwein 951.
Platt, J., Härten 302.
Plimpton, R. T., Titer 448.
Pohl, E., Zündhölzer 101.
Pohl, J. W., Teigmaschine 783.
Poitrimol, R. A., Oeldampfbrenner 69.
Pokorny, J., Kochversuche 817.
— Wärmeverluste 817.
Polakowsky, Erdöl 19.
Polenske, E., Kornwürze 926.
— Butteruntersuchung 935.
— Fleischwaaren 939.
Polés, A., Acetylen 58.
Pollak, F., Nicotinsäureäthylester 724.
Pollak, M., Schüttfeuerung 93.
— Brauerei 894.
Polster, C., Rübenzucker 819.
Pommerehne, H., Berberin 722.
Popelka, J., Erdöl *32.
Popp, Sterilisirvorrichtung 932.
Porschnew, G., Bleikammerprocess 392.
Pospisil, F., Sicherheitssprengstoffe 469.
Postranecky, C., Kochkessel 1130.
Pott, F. H., Filter 525.
Potter & Cp., Zeugdruck 987.
Power, F. B., Pfeffermünzöl 729.
Prangey, L. C. A., Raffiniren 823.
Prentice, M., Natriumsulfit 421.
Prentice, P., Salpetersäure *450.
Priest, W. B., Deckfarbe 1080.
Prinsen-Geerlig, H. C., Centrifugenausbeute 821.
— Melassebildung 827.
— Saftreinigung 850.
— Zuckerbildung 909.
Prior, E., Hefe 860.
— Gährung 861. 862. 869.
— Gerste 880.
— Brauerei 886.
— Malz 886.
— Darren 886.
— Maischen 887.
Priwoznik, E., Kupferwerke 203.
— Gold 263.
Prober, G., Krystallisation 819.
Procter, H. B., Gerbstoffextracte 1089.
Proctor, J., Beschickungsvorrichtung 93.
Pröpper, Theerschwelerei 45.
Proskowetz, A., Wasserreinigung 527.
Prost, E., Steinkohlenasche 7.
Prudhomme, M., Fuchsine 653.
Prüssing, C., Cement 769.
Psaroudaki, Sp., Lampenglocke 68.
Puchner, H., Torftrocknen 5.
Pückert, M., Chlor 336.
Pupin, M. J., Saugepumpe 1130.
Putsch & Cp., Rübenschnitzelmesser 801.
Pzillas, R., Rübenzucker 825.

Quaadt & Hirschson, Löschvorrichtung 68.
Quincke, F., Theorie 289.
— Gasbatterien 286.

Raczkowski, Kirschwasser 926.
Ramage, H., Mangan 199.
Ramos, A. F., Röstvorrichtungen 1136.
Raspe, C., Ammoniak 408.
— Elfenbein 1089.
Rau, Seifenextract 1066.
Rausar, J. Z., Malz 881.
Rauter, G., Ferrocyankupfer 511.
Rawson, Ch., Handbuch 1041.
Raymann, B., Alkohole 864.
Read, A., Eisencarbid 185.
Readman, Cyanide 379.
Reddrop, J., Mangan 199.
Reed, C. J., Gaselement 287.
Reichard, A., Sarcinakrankheit 907.
Reichardt, H., Kalisalze 409.
Reichling, R., Apparate 1128.
Reinecken, A., Wasser 526.
Reinhardt, C., Thomasschlacke 488.

Reinhardt & Wolf, Ofen 99.
Reinhold, H., Metalltafeln 270.
Reinke, O., Hopfenbau 891.
— Malz 882.
— Biere 907. 908. 910.
Reischböck, H., Gerste 880.
Reisse, E., Färben 992.
Rennie, E. H., Lomatia ilicifolia 626.
Rentzsch, L. H., Zündschnur 465.
Retzloff & Cp., Glasätzung 738.
Reuland, M., Funkenzünder 302.
Reuther, E., Leim 1119.
Reychler, A., Ylang-Ylang-Essenz 729.
Rheinisch-Westfälische Sprengstoff-Actiengesellschaft, Nitropentaerythrit 459.
Rhode, Cinchonin 723.
Richard, H., Appretur 967.
Richards, Aluminiumlegirungen 208.
Richards, J.W., Aluminiumgewinnung 205.
Richards, Th. W., Thonscherben 745.
Riche, A., Erdöl 29.
Richmond, H. D., Oele 1055.
Richter, C., Verzinken 269.
— Eisen 275.
Richter, G., Niederschmelzen 736.
Richter, M., Kohlenwasserstoffe 33.
— Desinfectionsmittel 600.
Riddle, W., Schmelzpunkte 513.
Riedel, J. D., Para-Phenetolcarbamid 607.
— Di-p-Phenetidyloxamid 608.
— Acetylamidophenylhydrazin 608. 609.
— Benzylphenetidin 609.
Riedinger, E., Kohlenstaubfeuerung *96.
Riegermann, H., Winderhitzer 146.
Riegler, E., Alkoholbestimmung 877.
Riehl, A., Sarcinakrankheit 907.
Riekmann, A., Diaphragma 344.
Riemann, O., Tellertrockner 1136.
Rigby, B. K., Cement 755.
Ristori, E., Sprengstoffe 472.
Ritschel, O., Dampfheizungsanlagen 99.
Roberts-Austen, Elektrolyse 289.
Robinson, Elektrochemie 344.
Röhmann, F., Silberverbindung 624.
Röhrig & König, Diffuseure 802.
Römpler, A., Fisch 936.
Rösler, L., Süssweine 873.
Rössing, A., Gemüseconserven 943.
Röttinger, J., Wasserversorgung 522. 523.
Roger, A., Aluminium 203.
Rohrmann, L., Apparate 1126.
Rolffs, J., Butteruntersuchung 935.
Roman, R. J., Aluminium 207.
Romijn, G., Formaldehyd 601.
Romocki, S. J. v., Explosivstoffe 537.
Roode, R. de, Phosphorsäure 498.
— Kalibestimmung 501.
Roos, J., Phenetidin 619.
Roques, E., Cinchonin 723.
Roscoe, Abwasserreinigung 383.
— Lehrbuch 537.
Rosell, C. A. O., Ferrate 508.
Rosenblum, J. A., Schwefelwasserstoff 522.
Rosenlecher, R., Silber 252.
— Quecksilber 267.
Rosenstiehl, A., Fuchsine 653.
Rosenthal, B. A., Drucken 1021.
Ross Alkins Sunlight Oil Lamp Comp., Regenerativ-Erdöllampe 68.
Rossiter, Ch., Cyanalkalien 550.
Rost, A., Silberspiegel 739.
Rothenbach, Hefe 857.
Rott, C., Tempern 182.
Rouvier, G., Jodstärke 794.
Roux, M. A. J., Blende 264.
Royse, J. S., Eisen 134.
Rubner, M., Beleuchtung 74. 75. 76.
— Wärmeleitungsvermögen 960.
— Kleidungsstoffe 962. 963.
Rudelloff, Verbundbleche 273.
— Metalllegirungen 274.
Rühle, A., Dochtbrenner 67.
— Brennergallerie 67.
Rühle, K., Ofen 99.
Rühlmann, R., Elektrotechnik 391.
Rühmkorff, F. G., & Cp., Braupfanne 896.
Rümpler, A., Zuckersäfte 813.
— Säfte 819.
Ruer, Kalisalpeter 452.
Ruhemann, A., Erstarrungsvermögen 1048.
— Adeps lanae 1059.
Ruhl, W., Feuerung *96.
Ruhla, A., Brauerei 882.
Ruhnke, Schnitzeltrockenverfahren 804.
Runge, P., Thonwaaren 746.
Runyan, E. G., Phosphorsäure 499.
Rydlewski, N., Kalkmilch 405.
— Aschenuntersuchungen 804.

Saare, Stärkefabrikation 794.
Saare, O., Whisky 923.
Sachs, Zucker 825.
Sachs, F., Congrès international 537.
Sachs, J., Metallpulver 268. 334.

Sachsenberg, Gebr., Gypsgegenstände 781.
Saeger, O., Bergarbeiter 275.
Särnström, C. G., Cyanidlaugung 256.
Sahlström, C. A., Faserstoffe 965.
Saillard, Rübensaft 830.
Sainte-Marie, A. de, Holz 1122.
Salbach, B., Wasserwerke 523.
Salich, R., Verdampfapparat 818.
Sallen, H., Koksofen 10.
Sallmann, H., Maischverfahren 896.
Salomon, S., Wasserdichtmachen 966.
Sander, J., Warmwasserheizungsanlage 100.
Sandoz & Cp., Oxytetramethyldiamidotriphenylmethanderivate 660.
Saniter, H., Chrom 202.
Sarfert, A. Th., Waschmaschine 965.
Sarfert, E., Kartoffeln 943.
Sawadski, A., Wörterbuch 1124.
Scammell, L. R., Eucalyptol 726.
Schaaf, H., Härtemasse 181.
Schaal, E., Lackharze 1075.
Schaar, G. F., Kalender 102.
Schacke, G., Hopfenseiher 892.
Schädlich, E., Aufdrucken 977.
Schäfer, J., Sterilisirapparat 931.
Schäfer, W., Feuerung 94.
Schaffer, F., Schwefligsäure 877.
— Käse 936.
Schaposchnikoff, Küpenblau 996.
Schattenfroh, A., Oele 1055.
Schatz, Stückfärbmaschine 973.
Scheele, Kunstdüngemittel 489.
Schegg, A., Läuterungsvorrichtung 894.
Scheibler, C., Rübensäfte 832.
— Rübenzucker 833.
Scheibner, J., Flusssäureverfahren 870.
Scheiding, F., Alkalimetrie 428.
Schelfhoudt, J. A., Papierfabrikation 1031.
Schenk, Gebr. v., Polysulfin 427.
Scherler, O., Farbstoffe 649.
Scheuerle, R., Textilseife 1066.
Schewe & Cp., Petrolith 42.
Schichau, F., Rübenzucker 802.
Schiedges, H., Breitwaschmaschine 965.
Schiff, Petrolsäuren 20.
Schiff, R., Thioessigsäure 546.
Schiffner, Portlandcement 759.
Schilling, Thomas-Roheisen 151.
Schilling, E., Acetylen 55.
Schimmel & Cp., Bericht 731.
Schiönning, H., Hefe 855.
Schirp, H., Carbonisirtrommel 954.
— Färbeapparat 973.
Schjerning, H., Biere 914.
Schlegel, H., Wasser 528.
Schlesinger, H., Ernährung 951.
Schlesinger, O., Kunstseide 960.
Schluder, G., Glas 736.
Schmelck, L., Mineralien 512.
Schmid, E., Knöllchenbakterien 1122.
Schmid, H., Türkischrothfärberei 1012.
Schmidhammer, W., Wasserzersetzung 91.
— Eisen 190.
Schmidt, A., Thermosäule 285.
Schmidt, C., Beschickungsvorrichtung 93.
Schmidt, E., Kalkseifen 523.
Schmidt, F. W., Chemie 537.
Schmidt, Fr., Annalen 731.
Schmidt & Hänsch, Polarisationsapparat *833.
Schmidt, J., Farbenmühle *1137.
Schmidt, Kranz & Cp., Trockenvorrichtung *1131.
Schmidt, O., Rostschutz 334.
— Rübensäfte 808.
Schmidt, R., Oele 725.
— Anreicherung 946.
Schmiedecke, R., Malztrommel *880.
Schmitz, C., Feuerung 96.
— Wasser 530.
Schmitz-Dumont, W., Lederfette 1055.
Schmitz, G., Kohlen-Eisen-Element 287.
Schmitz, W., Zugregler 93.
— Gerbmittel 1107.
Schmolka, H., Schleuder 820.
— Rübenzucker 825.
Schneemann, K., Gasherde 97.
Schneider, Rauchverbrennung 95.
Schneider, A., Kresol 603.
Schneider, E. A., Phosphorsäure 476.
— Kaliumcyanat 553.
Schneider, J., Indigotinbestimmung 629.
Schneller, A., Ozon 368.
Schnitter, K., Kardenbänder 975.
Schoch, Brennofen 758.
— Portlandcement 769.
Schönfeld, F., Bier 912.
Schönfeld, H., Reinhefe 869.
Schönherr, F. E., Verzinnen 268.
Schönherr, O., Ueberschwefelsäure 367.
— Bleiaccumulatoren 289.
Schöttler, Wärme 98.
Schofer, F., Blaudämpfofen 747.
Scholz, Petrolith 43.
Schoop, P., Bleiaccumulatoren 289.
— Bleischwammplatten 289.
— Chlorcalciumlösungen 360.
— Secundär-Elemente 391.

Schrag, A., Schüttelrost 92.
Schreib, H., Ammoniaksoda 417.
Schröder, J., Klärbottich *906.
Schröder, M., Gaskraftmaschine 99.
— Leim 1114.
Schröder, R., Betriebssandwäschen 525.
Schröder, v., Sämischleder 1096.
— Gerbmittel 1107.
— Wörterbuch 1124.
Schroeter, J. F., Teigmaschine 783.
Schröter, M., Mischgasapparat *90.
— Sauerstoff *515.
Schröter, P., Fluoresceïn 653.
Schrott, H., Milch 932.
Schrymakers de Dormael, Elektrische Sammler 288.
Schucht, L., Thomasmehl 537.
Schüll, Gebr., Carbonisirapparat 954.
Schüpphaus, R. Ch., Pyroxylin 1088.
Schüssler, H., Wassersterilisirapparate 526.
Schütz, G. A., Kohlensäure 514.
Schütze, H. L., Entzünden 69.
Schuldt, W., Dampfheizungsanlagen 99.
Schuler, G., Wassermesser *432.
Schultgen, E., Sulfitcelluloseablaugen 1027.
Schultz, F., Reinigungsvorrichtung 93.
Schultze, P., Benzoësäure 560.
Schulz, M., Kochherde 97.
Schulz, P., Warmwasserheizungsanlage 100.
Schulze, O., Backherd 784.
Schunck, E., Chlorophyll 624.
— Indigotin 629.
Schuster, A., Zündholzschachtel 102.
Schwabedissen, A., Aetzblaudruck 986.
Schwager, F., Treppenrost 92.
Schwarz, Margarine 935.
Schwarz, O., Formmaschine 746.
Schwarz, R., Heizgas 91.
Schweer, W., Wärmeregler 99.
Schweickhart, Tagebuch 102.
Schweiter, J., Scheuermaschine 965.
Schweitzer, H., Erdöluntersuchung 28.
— Specköl 1055.
Scoccianti, L., Kaffeerösten 941.
Scott-Moncrieff, W. D., Wasser 527.
Sederholm, E., Kupferraffinirung 226.
Sedlacek, J., Verdichter 530.
Seeligmann, G., Leim 1117.
Seidel, C. Th., Backofen *783.
Seidler, P., Sprengmittel 458.
Seifert, Guajacol 603.
— Saccharin 607.
Sell, E., Butterprüfung 935.
Semler, H., Ahornzucker 851.
Semmler, Pinen 728.
Serog, B., Kocher 1027.
Serullas, H. E., Guttapercha 1086.
Serwotka, L., Thonwaaren 746.
Sestini, F., Alaunzusatz 877.
Seubert, K., Chemie 537.
Seurot, A., Zündhölzer 101.
Seyda, Ungarweine 874.
Seyffart, J., Vermittelungs-Rendement 837.
Seyffert, H., Lupulin 893.
Shimer, P. H., Roheisen 119.
Shimer, P. W., Zinkbestimmung 266.
Shrewsbury, A. D., Koksofen 11.
Shuman, F., Glastafeln 737.
Sicker, F., Bedrucken 976.
Sidler, E., Alkalithiosulfat 420. 423.
— Natriumbisulfit 422.
Siegemann, J., Erze 242.
Siegener, P., Feuerungsroste 92.
Siemens, Fr., Gasbrenner 100.
Siemens & Halske, Heizkörper 300.
— Goldgewinnung 332.
— Ozon 369.
— Ozonbleichanlage 384.
Siepermann, W., Winderhitzer 146.
— Rhodansalze 552.
Sievert, P., Glasschmelzofen 736.
— Glasgegenstände 737.
Silber, P., Cotoïn 723.
— Maclurin 724.
Silbermann, H., Seeseide 955.
— Bastseife 965.
— Färben 992.
— Chromoxyde 993.
— Diaminfarben 998.
— Halbseidenbandfärberei 1007.
— Trockenfärben 1024.
Silverberg, A., Bedrucken 975.
Simonet, V., Zündmittel 101.
Sinding-Larsen, A., Elektrolyse *338. 339.
Singer, Ch. G., Generator 88.
Sjoholm, E. V., Backofen 784.
Skraup, Z. H., Cinchonin 723.
Slama, V., Fettsäuren 1059.
— Destillirapparat *1059.
— Tellercondensationsapparat 1061.
Smet, C. de, Schachttrockner *1135.
Smetana, M., Hartgummiersatz 1088.
Smetham, A., Eisenoxyd 481.
Smirnoff, A., Drucken 1021.
Smith, A. J., Bleiweiss 505.
Smith-Casson, R., Flusseisenblöcke 170.
Smith, C. B., Scheerfestigkeit 777.
Smith, E. F., Wolfram 201.
— Metalle 335.
— Analyse 391.

Smith, H., Goldgruben 255.
Smith, W., Ammoniaksalze 408.
Smolka, A., Chemie 538.
Société anonyme de métallurgie de cuivre, Kobalt 195.
Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques, Thiocatechine 648.
— Thiophen 554.
Société Blanchon & Allegret, Indigodruck 986.
Société des ciments français et des portland, Cement 755.
Société des Cuivres de France, Metallgewinnung 333.
Société Jeancard & Gazan, Oele 725.
Söderlund, M., Laugegefäss 256.
Söldner, Käse 935.
Soltz, A., Kupfergewinnung 231.
Solvay & Cp., Solvay-Oefen 11.
— Alkalichloride 386.
Solvay, E., Elektrochemie *290.
— Salze 352.
Sommersberger, G., Feuerung 93.
Sonnenthal, E., Kerzenhalter 67.
Sorauer, Rübenkrankheiten 800.
Soxhlet, Margarine 935.
Späth, E., Schweinefett 945.
Spencer, A. G., Dochtputzer 68.
Spencer, E. S., Gelatine 1117.
Spennrath, L., Eisenanstriche 271.
Sperry, F. S., Nickel 197.
Speyer, P., Zinkgewinnung 319.
Spica, M., Salicylsäure 878.
Spillern-Spitzer, Verdampfapparat 816.
Spindler, W., Färbungen 985.
Spiro, K., Indigo 629.
Spitta, H., Thonwaaren 746.
Spott, E., Beizen 979.
Spring, W., Zinnober 509.
— Wasserstoffsuperoxyd 518.
Squibb, E. R., Aceton 544.
Stahl, P., Kältemaschine 529.
— Eisschrank 530.
Stalmann, Kunstdüngemittel 489.
Stanley, J. Ch. W., Fischabfälle 1119.
Stauber, E., Torf 5.
Stavenhagen, A., Bakteriologie 951.
Stead, J. E., Eisen 135.
— Flusseisen 185.
Stebbins, J. H., Azofarbstoffe 719.
Steen, O., Bleibestimmung 250.
Steffen, C., Zuckerlösungen 809.
Steffens, F., Rauchverbrennung 94.
Steger, Zink 263.
Steil, H., Fleisch 937.
Stein, A., Cementherstellung 755.
Stein, F., Stopfbüchse 530.
Stein, G., Vigoureux-Druck 1021.
Stein, J., Eisschrank 530.
Steinau, R., Feuerungsroste 92.
Stelfox, J., Wassergas 52.
Stenglein, M., Hefe 854.
Stenhouse, T., Leuchtgasanreicherung 51.
Stepanoff, Erdölseife 33.
Stephan, W., Echtfärben 984.
Stetefeldt, C. A., Silber 250. 254.
Stettner, Th., Ofen 99.
Stevenson, W., Ammoniak 406.
Stift, A., Zuckerrübendüngung 800.
— Samenproduction 800.
— Melasse 829.
— Zuckerlösung 833.
— Zucker 836.
— Schnitzeluntersuchung 838.
— Zuckerrüben 838.
— Futterstoffe 947.
— Pentosen 948.
Stimpfl, G., Schachtofen 97.
Stockheim, H., Brauerei 896.
Stoklasa, J., Superphosphate 478.
Stoltze, E., Futtermittel 943.
Stolz, F., Antipyrinsynthese 616.
Stone, F. R., Rostschutzanstrich 271.
Storer, W., Putzmaschine 865.
Stotz, P., Wasserheizvorrichtung *300.
Strache, H., Wassergas *86.
Straub, E., Hydrazoverbindungen 555.
Strauss, C. W., Zugregler 93.
Street, E. A. G., Elektricität *293.
Stribeck, R., Rauchverbrennung 95.
Strindberg, Jod 448.
Strohmer, F., Samenproduction 800.
— Zuckerrübendüngung 800.
— Zuckerrübe 800. 801.
— Zucker 836.
Stucky, G., Trommeltrockner *1132.
Stübgen & Cp., Dochtbrenner 67.
Stutzer, A., Milch 933.
— Fleischextracte 937. 938.
— Kaffee 941.
— Kaffeebohnen 941.
Suchier, Zugregler 99.
Suckow, P., Gasreinigung 47.
Sulc, O., Lävulose 853.
Sulmann, H. L., Gold 255.
Sundgren, A. G., Milch 931.
Suter, Elektrochemie 344.
Symon, R., Elektrode *303.
Szellemy, G., Erzlagerstätten 209.

Täuber, E., Amidophenol 557.
— Aethenyl-p-diäthoxydiphenylamidin 620.
— Amidophenol 621.

Taiëncerie de Gien, La, Kammerofen 746.
Takamine, J., Fermente 908.
Tatham, E., Oelgas 51.
Tattersall, J., Garnschlichtmaschine 965.
Tcherniac, J., Phtalonsäure 596.
Teed, F. L., Gold 255.
Tegetmeier, Elektrolyse 289.
Tempère, A. J., Erdöl 33.
Terlinden, G., Stochrost 92.
— Kochherde 97.
— Ofen 99.
Tesar, A., Saftreinigung 805.
Tetmajer, Thomas-Stahlschienen 275.
— Mauern 779.
Tew, W. T., Ammoniak 404.
Thauss, A., Thiobase 575. 649.
— Farbstoffe 649.
Theberath, J. H., Kunstbutter *934.
Theisen, E., Berieselungsvorrichtung 815.
— Apparate 1126.
Thiel, O., Flusseisen 174.
Thiele & Stocker, Plastische Masse 1088.
Thiell, G. L., Zugregler 93.
Thierfelder, H., Milchgerinnung 933.
Thies, B., Färberei 971.
Thofehrn, H., Elektrochemie *351.
— Halogenmetalle 508.
Thomann, A., Gerberührwerk *1092.
Thomas, W. S., Manganbestimmung 199.
Thomlinson, W., Erze 142.
Thomson Electric Welding Comp., Stahlplatten 301.
Thürfelder, H., Cigarrenspitzen 1089.
Thurmann, H., Nitratstickstoff 501.
Tibbits, J. B., Bleiweiss 367.
Tiberg, H. V., Eisen 143.
Tiedemann, Erdöl 33.
Tiemann, Eisenerzablagerungen 142.
Tiemann, F., Pinen 728.
— Campher 729.
— Rübenschnitzelmesser 801.
— Verdampfverfahren 814.
Tiemann, H., Milch 932.
— Butter 934.
Tilmann, E., Scheinwerfer 79.
Tindal, H., Ozonerzeugung 369.
— Ozonerzeugungsapparat 369.
Tobias, A., Thonwaaren 746.
Tobias, G., Naphtylaminsulfosäure 595.
— Brenzcatechin 562.
Töllner, K. F., Doppelsalz 623.
Tollens, B., Formaldehyd 600.
— Kohlenhydrate 951.
Tomeï, Cement 763.
Tong, J., Filtrirvorrichtung 1042.
Tostmann, C., Glasuren 750.
Tower, O. F., Superoxydelektroden 289.
Trainer, E., Email 733.
Trapp, J., Oele 729.
Traub, M. C., Vanilin 605.
Traube, M., Trinkwasser 525.
Treptow, J., Sicherheitslampen 8.
Trivick, S., Regenerativofen 91.
Tschirch, A., Myristicaceen 946.
Tzschabran, P., Thonwaaren 746.

Uhland, W. H., Kanaltrockenanlage 1133.
Uhlmann, K., Oxazinfarbstoffe 670.
Ulrici, G., Brenner 100.
— Gasheizöfen 106.
Ulsch, K., Malzanalyse 915.
— Mälzungsversuche 916.
Unger, J., Kalkmilchzugabe 805.
Urbach, E., Fettsäuren 1059.
— Destillirapparat *1059.
— Tellercondensationsapparat 1061.
Urbanitzky, R., Aluminium *204.
Utescher, E., Conserven 944.

Vaillant, J., Badeofen 97.
Vallin, E., Fleisch 937.
Vattier, Ch., Röstvorrichtung 209.
Vaubel, W., Azofarbstoffe 919.
Vaudin, L., Colostrum 932.
Vautin, Cl. Th. J., Alkali-Metall 326.
— Aetzalkalien *342.
Veen, P. J. van der, Indigobildung 627.
Veesenmeyer, E., Gaselement 285.
Verbiese, F., Krystallisation 819.
Verein chemischer Fabriken, Chlor *433.
Vernay, J. B., Gläser 737.
Versen, B., Blechglühofen 184.
Vetter, Koksofengas-Dürrkessel 11.
Vibrans, O., Zuckergewinnung 819.
Vieth, P., Handcentrifuge 934.
Vigouroux, Nickel, 197.
Vinassa, E., Mehluntersuchung 784.
Vivien, A., Rübenzucker 818.
— Apparat 1127.
Vloten, van, Hochofenbetrieb 151.
Völker, R., Gypsgegenstände 781.
Vogel, F., Theorie 391.
Vogel, J., Wasserversorgung 522.
Vogel, O., Nickelstahl 195.
Vogl, A., Paprika 946.
Voigländer, Weizenmehl 785.
Volhard, Manganbestimmung 199.
Vollenbruck, A., Rauchverbrennung 94.
Vollrath, J., Ofen 99.

Volmer, C. R., Zuckerrohr 851.
Vordermann, Arak 924.
Vorwerk & Sohn, Appretiren 965.
Voss, E., Aluminiumfass 912.
Voy, F., Buchenkopfholz 1123.
Vychinski, J., Rüben 800.

Wachsmann, E., Gerste 890.
Wachter, W., Ofen 99.
Wadsworth, F. L. O., Silberspiegel 739.
Wächter, H., Waschmittel 965.
Wagner, Wasserversorgung *523.
Wagner, A., Futtermittel 946.
Wagner, J., Feuerungsroste 92.
Wagner, M., Sprengstoffe 456.
Wahczynski, A., Schuhwichse 1083.
Wahl, R., Brauerei 906.
Wahrendorf, M., Rübenanalysen 831.
Walbaum, H., Isoborneol 728.
— Resedawurzelöl 728.
Waldo, L., Aluminium *205.
Waldstein, M. E., Beizen 979.
Walker, B. W., Galvanoplattirverfahren 334.
Wallace, D. L., Metalle 335.
Wallach, O., Fenchon 728.
— Aetherische Oele 728.
Walle, A., Ofen 99.
Wallis Chlorine Syndicate, Chlordarstellung 437.
Wallmann, H., Grubenlampen 69.
Wallstab, C., Weichwachs 1082.
Walque, F. de, Adhäsion 774.
Walter, C., Zugregler 93.
Walter, J., Kühler *1140.
Walters, W. M., Rostschutzanstrich 271.
Walther, Siebbrenner 69.
Walther, R. E., Feuerung 97.
Walton, J. F., Bleiweiss 505.
Walton, V., Oele *1078.
— Linoleummosaik 1080.
Wanner, M., Wasser 530.
Warburg, Elektrolyse 289.
Warren, Kupferverbindungen 511.
Warren, H. N., Zinkkupferlegirungen 274.
Watson Gray, G., Gerbstofflösungen 1106.
Wayhs, G. A., Verbundrohre 782.
Weber, C. O., Farblacke 1025.
— Kautschuk 1086.
Weber & Cp., Dämpfapparat 946.
Webster, Gusseisen 141.
Webster, J., Leuchtgas 46.
Weckwarth, E., Glanzstuckmehl 781.
Wedding, H., Eisen 119.
— Eisenuntersuchung 139.
— Flusseisen 178.
Wedding, H., Elektricität 302.
Wedding, W., Calciumcarbid 56.
— Gasglühlichter 70.
Wedege, N. P., Entleerungsvorrichtung 1027.
Wegener, C., Kohlenstaubfeuerung 96.
Wegener, H., Bierfilter 911.
Wegg, F., Sauerstoff 514.
Wegmann, H., Staubbestimmungen 100.
Wehrle, O., Wasser 530.
Weibel, E., Bakterien 528.
Weickmann, A., Apparat *1128.
Weidinger, C. A., Zeugdruckmaschine 977.
Weigmann, Melasse 828.
Weil, H., Farbbasen 652.
Weiland, W., Melassefutter 839.
Weilbach, Ph., Warmwasserheizungsanlage 100.
Weiner & Söhne, Hefe 855.
Weinlig, Spiegeleisen 152.
Weinstein, L., Kerzenfabrikation 1064.
Weisberg, J., Rübensäfte 832.
— Trockensubstanz 836.
Weiske, H., Pentosane 948.
Weiss, B., Degrasanalyse 1107.
— Gerbstoffbestimmung 1107.
Welbel, B., Furforol 948.
Wells, Cyanidverfahren 261.
Welowiszewski, H., Wolfram 202.
Welte, E., Brot 786.
Welter, Temperatur 530.
Welter, A., Temperaturen 538.
Wender, N., Butteruntersuchung 935.
Wendt, G., Chininverbindung 723.
Wenigmann, C., Erdöl 22.
Wense, W., Brom 448.
Werner, F. H., Rübensyrup 826.
Werner, V., Diazolösung 1016.
Werner, W., Glasmacherpfeife 737.
Werveke, L. van, Erdöl 16.
West, Th. D., Eisenguss 170.
Westcott, A. K., Pressfutter 946.
Westphal, Kanaltrockner *1134.
Westphal, Ch., Dochtersatz 67.
Wetterling, W., Pasteurisirapparat 932.
Wetters, C., Wein 873.
Wetzel, C., Hüttenrauchschäden 250.
Weyers, E., Lederwalkfass 1093.
White, J., Mais 785.
White, O. C., Glühlampen 79.
Whitehead, C., Tellurbestimmung 232.
Whitfield, E., Cement 776.
Whitfield, J. M., Ammoniumphosphomolybdat 498.
Wichelhaus, H., Di-β-naphtochinonoxyd 659.
— Kocherlaugen 1029.

Wider, P., Oelfilter 1042.
Wiebel, F., Bedrucken 976.
Wiechmann, F. G., Zuckerasche 839.
Wiegand, S. L., Feuerungen 93.
Wiesengrund, B., Elektricität 391.
Wiess, J., Naphtylglycerin 596.
Wigand, C., Dampfheizungsanlagen 99.
Wiggert, R., Dachpappe 1083.
Wiggin, H., Nickelstahl 194.
Wiglow, H., Seife 1066.
Wiley, H. W., Phosphorsäure 499.
Wilke, C. G., Zeugdruck 979.
Will, H., Bierhefe 859.
— Presshefe 871.
— Bier 910.
— Glutinkörperchen 915.
Wille, C., Ofen 99.
Willert, A., Thon 745.
— Thonwaaren 751.
Willet & Gray, Rohrzucker 853.
Willgerodt, C., Calciumcarbid 56.
Williams, H. J., Rauchverhütung 95.
Williams, R. P., Bleiweiss 368.
Wilson, A. P., Eisenerze 142.
Winand, P., Gaselement 287.
Windakiewicz, E., Tiefbohrung 415.
Windhausen, F., Apparate 1127.
Windisch, Pombehefe 858.
Windisch, K., Kirschbranntwein 926.
Windisch, W., Malz 886.
— Sudhaus 902.
— Formaldehyd 907.
Winkhaus, Sprengstoffe 471.
Winkler, Cl., Atomgewichte 197.
Winkler, O., Löschpapierprüfung 1041.
Wirth, E., Indigo 628.
Wirth, G., Hartguss 167.
Wisbar, G., Tinte 1041.
Wischin, R., Destillationsprobe 40.
Wise, G. H., Oele 1042.
Wislicenus, H., Aluminium 598.
Wisse, W. J., Ozon 368.
Witt, O. N., Amidoazobenzol 557.
— Bauziegel 753.
Wittelshöfer, P., Hefe 869.
Wöscher, A., Seide 959.
Wohl, A., Reduction 559.
— Amidophenolabkömmlinge 574.
— Hydroxylaminverbindungen 575.
— Bleisaccharatverfahren 830.
Wolesky, F., Zellstoff 1033.
— Papier 1034.
Wolf, H., Gerste 916.
Wolf, M., Warmwasserheizungsanlage 100.
Wolff, A., Lampenschirm 68.
Wolff, C. H., Milchuntersuchung 932.
Wolff, G., Feuerungsroste 92.
Wolff, H., Dextrosebenzhydrazid 853.
Wolff, M., Zuckersäfte *805.
Wolffenstein, R., Wassersuperoxyd 518.
— Coniin 723.
Wolfin, A., Brotgährung 786.
Wolfskron, M. v., Gold 254.
Wood, J. R., Filtrirvorrichtung 1042.
Works, A. P., Färben 986.
Woy, Ungarweine 874.
Wright, L. T., Leuchtgas 50.
Wülbern, C., Kohlenstaubfeuerung 95.
Wüst, F., Eisen *111. 143.
Wüste, F., Elektrodenplatte 289.
Wunsche, A., Hefe 859.
— Hefereinzucht 869.
Wurtzler, G., Gaserzeuger 88.
Wyatt, F., Calciumcarbid 297. 298.

Yabe, K., Sakehefe 859.
Yagn, N., Wassersterilisirapparate 526.

Zacharias, J., Elektrodenplatte 289.
Zaloziecki, R., Kohlenwasserstoffe 14.
— Erdöl 23. 39.
Zebisch, A., Porzellan 750.
Zechmeister, L., Schornsteinaufsatz 94.
Zehra, A., Stiefelwichse 1083.
Zeidler, A., Lüftung 906.
Zeis, C., Butteruntersuchung 935.
Zeisel, S., Furfurol 948.
Zempliner, A., Aufhängevorrichtung 69.
Zenetti, P., Hesperidin 724.
Zielstorff, W., Pepsinlösung 948.
Zig Zag Grade Bar Comp., Schüttelrost 92.
Zimmermann, Ch. H., Lampenglocken 68.
Zink, J., Rheinwasser 520.
Zirn, G., Milchzuckerfabrikation 933.
Zittauer Maschinenfabrik & Eisengiesserei, Färbeapparat 977.
Zmerzlikar, Aluminium 209.
Zopf, W., Flechtenfarbstoffe 626.
Zscheye, Kalidüngung 800.
Zschocke, G., Holzhorde 47.
Zsigmondy, R., Lasiren 741.
Zulkowski, R., Corallin 653.
Zuntz, Rübenblätter 801.
Zuurdeeg, J., Wasserdichtmachen 985.

Sach-Register.

Abfälle 1117.
Abfälleverkohlen 97.
Abfallschmelzen 175.
Abläuterungsvorrichtung 894.
Abrastol 945.
Absorptionskühlmaschine 530.
Abwasser 1121.
Abwasserreinigung 383. 527.
Abziehbilder 1083.
Accumulatoren 288.
Accumulatorenplatte 289.
Acetäthylamidophenyläthylcarbonat 614.
Acetanilid 611.
Acetonherstellung 543.
Acetphenetidinsulfosäure 611.
Acetylamidophenylhydrazin 608. 609.
Acetylen 55.
Acetylenalkohol 926.
Acetylenflamme 57. 58. 59.
Acetylengas 61.
Acetylphenylendiamin 649. 676.
Acidylskopolin 613.
Aconitin 722.
Adansonia 1028.
Adeps lanae 1059.
Aeschern 1095.
Aescher-Rührwerk 1092.
Aethenyldiäthoxydiphenylamidin 620.
Aethenyldiphenylamidine 621.
Aethenylmethoxymethoxydiphenylamidin 621.
Aether 543.
— Stat. 539.
Aetherische Oele 725.
Aethoxybenzidin 714.
Aethylalkohol 542.
Aethylbenzylanilin 674.
Aethylen 51.
Aethylendianthranilsäure 629.
Aethylenrhodinchlorhydrat 641.
Aethylnitrit 564.
Aetzalkali 343.
Aetzalkalien 424.
Aetzblaudruck 980.
Aetzkali 424.
— Stat. 538.
Aetznatron 338. 424.
— Stat. 538.
Aetznatronfabrikation 755.
Aetznatronherstellung 423.
Aetzweiss 1020.
Ahornsyrup 851.
Ahornzucker 851.
Airol 623.
Akridingelb 637.
Akridinreihe 634.
Alabasterglas 733.
Alaun, Stat. 538. 539.
Alaunzusatz 877.
Albumin, Stat. 540.
Albumosen 945.
Aldehydo-o-oxycarbonsäure 633.
Aldehydosalicylsäure 633. 634.
Algarobilla 1092. 1108.
Alizarin 661. 1014.
— Stat. 540.
Alizarinbordeaux 663. 670.
Alizarinbordeauxpaste 669.
Alizarinfarbstoffe 979.
Alizaringelb 722.
Alizarinreihe 669.
Alkalialuminat 503.
Alkaliblau 1006.
Alkalicarbonate 423.
Alkalichloridelektrolyse 366.
Alkalicyanide 553.
Alkalifabriken 431.
Alkalimetalle 265. 327.
Alkalimetalllegirungen 346.
Alkalimetrie 428.
Alkaliphosphat 476. 477.
Alkalisulfide 418.
Alkalisuperoxyd 426.
Alkalitäten 838.
Alkalithiosulfat 420. 423.

Alkaloidbestimmung 725.
Alkaloide, Stat. 540.
Alkoholbestimmung 877. 916.
Alkoholherstellung 542. 925.
Alkyloxyphenylchinaldin 615.
Alkyloxyphenylchinolincarbonsäure 615.
Allofluorescein 670.
Allylendarstellung 544.
Alphylamidotoluidine 698. 699.
Alphyltriamidotoluole 699.
Aluminiumblech 208.
Aluminiumcarbid 297.
Aluminiumelektroden 384.
Aluminiumfass 912.
Aluminiumfolie 208.
Aluminiumgewinnung 205.
Aluminiumherstellung 203.
Aluminium-Kalium-Salicylat 622.
Aluminiumkochgeschirre 208.
Aluminiumlegirungen 201. 207.
Aluminiumlöthen 208.
Aluminium-Phenol 209.
Aluminiumphosphat 480.
Aluminiumreduction 598.
Aluminiumsulfat 503.
Aluminiumverbindungenreduction 205.
Aluminiumverhalten 208.
Amalgamationsrückstände 260.
Amidoäthyltoluidin 717.
Amidoalizarinsulfosäure 662.
Amidoalkyldiamidobenzhydrole 567.
Amidoazobenzol 557.
Amidoazokörper 691.
Amidobenzhydrole 644.
Amidobenzoësäureäthylester 698.
Amidobenzolazoamidonaphtalin 673.
Amidobenzolazonaphtylamin 642.
Amidobenzylalkohol 379. 556.
Amidobenzylamin 702.
Amidobenzylanilin 706.
Amidocumarin 373.
Amidodimethyltoluidin 717.
Amidodioxynaphtalinsulfosäuren 647.
Amidodiphenylaminsulfosäure 639.
Amidoditolylamin 637. 638.
Amidokresol 645. 716. 717.
Amidokresolsulfosäure 375. 568.
Amidomethyl 717.
Amido-m-kresol 375.
Amidonaphtoläthersulfosäure 695.
Amidonaphtoldisulfosäure 583. 585. 674. 688. 705.
Amidonaphtolmonosulfosäure 588. 673. 675. 679. 700.
Amidonaphtolsulfosäure 582. 584. 588. 591. 655. 656. 678. 679. 681. 682. 684. 704. 707.
Amidonaphtosulfosäure 375.
Amidooxyzimmtsäureester 373.
Amidophenol 557. 565. 568. 621. 717.
Amidophenolabkömmlinge 574.
Amidophenolalkyläther 569. 618.
Amidophenolcarbonsäure 372.
Amidophenolcarbonsäureester 376. 377.
Amidophenolderivate 370.
Amidophenoldisulfosäure 567.
Amidophenolsulfosäuren 375. 565. 588.
Amidophenylbenzothiazole 697.
Amidophenylbenzthiazol 671.
Amidophenylchinolin 615.
Amido-p-kresol 717.
Amidosalol 612.
Amidotetramethyldiamidobenzhydrol 567.
Amidotolylphenylamin 566.
Amidotriazine 569. 672.
Ammoniak 417. 817.
— Stat. 539.
Ammoniakcompressionsmaschine 530.
Ammoniakeismaschine 530.
Ammoniakerzeugung 407.
Ammoniakgewinnung 341.
Ammoniakmaschine 531.
Ammoniaksalze 408.
Ammoniakwasser 65. 404.
Ammonin 427.
Ammonit 469.
Ammoniumcarbonatdämpfe 409.
Ammoniumphosphomolybdat 498.
Ammoniumsalicylat 622.
Ammoniumsulfat 350.
Ammoniumsulfatdüngewerth 408.
Ammoniumsulfatfabrikation 407.
Ammonsalpeter 464.
Amylnitrit 564.
Anilin, Stat. 540.
Anilinabscheidung 598.
Anilinöl, Stat. 540.
Anilinsalze, Stat. 540.
Anilinschwarz 1014.
Anilinschwarzverfahren 1016.
Anilinsulfosäure 560.
Anisidin 619.
Anisolcarbamid 607.
Angosturaalkaloide 722.
Anode 303.
Anodenschlamm 217. 221.
Anstelltemperatur 906.
Anstriche 780.
Anthracen 597.
— Stat. 540.
Anthracenbildung 554.
Anthrachinon 665. 666.
Anthrachinonabkömmlinge 685.

Anthrachinoncarbonsäure 597.
Anthrachinonchinoline 666.
Anthrachryson 662.
Anthracit 8.
Anthranilsäure 628.
Antibenzinpyrin 33.
Antimon, Stat. 276.
Antimonaufschliessung 333.
Antimonerz-Lagerstätte 250.
Antimonzinnober 509.
Antipyrin 616.
Antipyrinsynthese 616.
Antisepticum 367.
Apfel 455.
Apochinin 723.
Apothekerwaaren, Stat. 539.
Appretur 1024.
Arak 924.
Ardeer Pulver 470.
Aristidinsäure 722.
Aristolin 722.
Aristolochia argentina 722.
Aristolsäure 722.
Arsenbestimmung 135.
Arsenflusseisen 185.
Arsenige Säure, Stat. 538.
Arsenik, Stat. 538.
Arsenikalien, Stat. 276.
Arsenikhütten 429.
Arsenikverbindungen, Stat. 540.
Arundo donax 1029.
Arzneimittel 599.
Aschenhalden 523.
Ascusbildung 855.
Aspergillus 859.
Asphalt 39. 782.
— Stat. 276.
Atomistik 537.
Auerlicht 75.
Ausbeuteberechnung 837.
Ausblaserohr 921.
Auslaugeapparat 1129.
Auslaugevorrichtung 1128.
Ausleseweine 873.
Austern 941.
Auswaschen 823.
Azinfarbstoffe 636. 696. 698. 699.
Azinstickstoff 640.
Azobordeaux 1003.
Azofarben 999.
Azofarbstoffe 719.
Azoflavin 1006.
Azopuce 1003.
Azoxykörper 704.

Bacillenzerstörer 622.
Backofen 783.
Badeofen 97.
Bakterien 528.
Bakteriengehalt 519.
Bakteriensäurebildung 871.
Bakteriologie 950.
Ballistite 472.
Baptitoxin 723.
Barrenkupfer 333.
Baryt 813.
Barytsalze, Stat. 539.
Barytweiss, Stat. 540.
Bastseide 965.
Baumwollbraun 1006.
Baumwolledrucken 983.
Baumwollefärberei 422. 631. 633. 634. 635. 637. 641. 642. 643. 644. 646. 649. 660. 664. 671. 673. 674. 675. 681. 682. 685. 687. 693. 695. 705. 706. 713. 714. 1006.
Baumwollfärbungen 999.
Baumwollfarbstoffe 630. 676. 679. 711. 719. 1021.
Baumwollgarne 966.
Baumwollpolyazofarbstoffe 710.
Baumwollsaatmehl 947.
Baumwollsamenöl 1042. 1043.
Baumwollstoffe 661.
Bauxit 503.
Bauziegel 753.
Beizeapparat 972.
Beizen 979.
Beizenfarbstoff 655. 656. 662. 719.
Beleuchtung 67.
Beleuchtungseinrichtungen 75.
Beleuchtungsmittel 58.
Beleuchtungsvorrichtungen 76.
Bellit 456. 469.
Benzaldehyd 379. 566. 926.
Benzamidsulfosäure 607.
Benzidin 555. 684.
Benzidinsulfon 693.
Benzoësäure 560.
— Stat. 538.
Benzoësäuresulfinid 607.
Benzol 554.
Benzolcarburation 51.
Benzolinduline 654.
Benzolsulfoprotocatechualdehyd 604.
Benzolsulfoprotocatechualdehydäthyläther 604.
Benzoreinblau 1006.
Benzothiotoluidin 671.
Benzotrichlorid 560.
Benzylamidodimethyltoluidin 717.
Benzylidennitroacetophenon 628.
Benzylphenetidin 609.
Benzylprotocatechualdehyd 605.
Berberin 722.
Berlinerblau 379.

Berlinerblau, Stat. 540.
Bergkieserit 497.
Berieselungs-Verdampfverfahren 815.
Berieselungsvorrichtung 815.
Beschickungsvorrichtung 86. 93.
Bessemer-Flusseissen 175.
Bessemer-Roheisen 151.
Bessemerstahl 130.
Betonelasticität 779.
Betriebs-Maischen 887.
Betriebssandwäschen 525.
Bienenkorb-Koksofen 11.
Bier, Stat. 952.
Bierbeurtheilung 915.
Biereiweisstrübungen 910.
Bierfilter 911.
Bierfluor 915.
Biergewinnung, Stat. 916.
Bierhefe 858.
Bierkeller 907.
Bierwürze 906. 908. 914.
Bierwürzegewinnung 895.
Bierwürzevergährung 862.
Bismarckbraungruppe 705.
Blankglühen 302.
Blaudämpfofen 747.
Blau-Roth-Druckverfahren 1018.
Blechglühofen 184.
Blei, Stat. 276.
Bleiaccumulatoren 289.
Bleibestimmung 250. 335.
Bleibleche 395.
Bleicarbonat 368.
Bleichanlage 370.
Bleichapparat 382.
Bleiche 379.
Bleichen 427. 974.
Bleicherei 367. 963.
Bleichlösung 352. 379.
Bleichmaschine 974.
Bleichvorrichtung 1027.
Bleientsilbern 250.
Bleigewinnung 249. 319.
Bleiglätte, Stat. 538.
Bleikammerprocess 392.
Blei-Natronglas 742.
Bleioxyd 506.
Bleiproduction, Stat. 284.
Bleiraffinirwerke 242.
Bleisaccharatverfahren 830.
Bleischachtöfen 249.
Bleischwammplatten 289.
Bleispäne 505.
Bleisulfat 249.
Bleisulfatanstrichfarbe 1080.
Bleiverbindungen 503.
Bleiweiss, 367. 399. 505.
— Stat. 540.
Bleiweissherstellung 368. 503.
Bleizucker, Stat. 539.
Blendeverarbeitung 264.
Blutalbumin 936.
Blutlaugensalz, Stat. 539.
Bodenkupfer 211.
Borax, Stat. 539.
Boraxherstellung 510.
Bordeauxroth 999.
Bornylacetat 727.
Bornylbutyrat 727.
Bornylformiat 727.
Bornylpropionat 727.
Bornylvalerianat 727.
Boronatroncalcit 510.
Borsäure 510.
Borstahl 194.
Bovrilfabrikate 938.
Brandsilber 211.
Branntwein 951.
— Stat. 952.
Branntweinerzeugung, Stat. 928.
Brauerei 857.
Brauereiwürzen 857.
Brauerpech 912.
Brauneisenstein 160.
Braunkohlen 6. 7.
— Stat. 276.
Braunkohlenablagerungen 7.
Braunkohlengruben 6.
Braunkohlenindustrie 61.
Braunkohlenproduction, Stat. 104.
Braunkohlenrevier 6.
Braunkohlentheer 21. 553.
Braunkohlentheeröl 21. 602.
Braunkohlenwälder 6.
Brauverfahren 804.
Brauwasser 905.
Brechungscoëfficient 1053.
Brechweinstein, Stat. 539.
Breitwaschmaschine 965.
Brennereigewerbe 866.
Brennereihefen 864.
Brennereimalz 922.
Brennergallerie 67.
Brenngut 747.
Brennofen 758.
Brennpetroleum 20.
Brennstofftechnologie 102.
Brennstoffzuführung 93.
Brenzcatechin 561.
Brenzcatechinabkömmlinge 563.
Brenzcatechindisulfosäure 562.
Brenzcatechinhomologe 613.
Brockseife 1066.
Brom 351. 448.
— Stat. 538.
Bromacetanilid 560.

Bromalizarin 669.
Bromalizarinbordeaux 670.
Brombestimmung 448.
Bromide 508.
Bromkalium 513.
— Stat. 539.
Bromnatrium 513.
Bronzefarbe 1031.
Brot 785.
Brotgährung 786.
Brotschimmeln 789.
Brotuntersuchung 786.
Brotverdauung 786.
Brucin-Polysulfhydrat 722.
Brunnen 522.
Buccoblätter 724.
Buchdruckerschwärze, Stat. 540.
Buchenkopfholz 1123.
Bücher 534.
Bügelmaschine 1094.
Bunsenbrenner 100.
Buntätzungen 1021.
Butter 934.
Butterkühlvorrichtung 934.
Butterprüfung 935.
Buttersäurevergährung 871.
Butteruntersuchung 935.

Cacao 942.
Cadaver 1119.
Cadmiumlegirung 334.
Calciumborat 510.
Calciumcarbid 55. 297. 542.
Calciumcarbidbildungswärme 299.
Calciumcarbidpreise 57.
Calciumcarbidwärmebedarf 299.
Calciumcyanat 379.
Calciummetaplumbat 507.
Calciumphosphat 479.
Calorimeter 1055.
Campher 729.
Campheröl, Stat. 540.
Cannabisalkaloide 723.
Caramelstoffe 851.
Carbazolkalium 548.
Carbolsäure, Stat. 540.
Carbonisirapparat 954.
Carbonisirtrommel 954.
Carbonit 469.
Carboxphenylglyoxylsäure 597.
Carnallit 497.
Carvacroxacetphenetidid619.
Carvon 728.
Caseïngehalt 933.
Caseïnnatrium 624.
Caseïnumwandlung 932.
Caseïnverdauungsproducte 936.
Cassiaöl 728.
Catechu, Stat. 540.
Cayottarinde 1092.
Celluloid 1081. 1089.
Celluloidtafeln 1088.
Cellulosebestimmung 947.
Cellulosechemie 1028.
Cellulosefabriken 1031.
Cementabbindeerscheinungen 769.
Cementabbinden 771.
Cementabbindewärme 769.
Cementation 182.
Cementationsverfahren 181.
Cementbrennen 755.
Cementherstellung 755.
Cementit 185.
Cementklinker 756.
Cementmagnesia 761.
Cementmörtel 774.
Cementproben 776.
Cementprüfung 776.
Cementprüfungsapparate 758.
Cementschachtofen 756.
Cementuntersuchung 772.
Centrifugenausbeute 821.
Ceresin 40.
Ceresinindustrie 44.
Chaywurzel 625.
Chemiestudium 537.
Chinaalkaloide 723.
Chinin, Stat. 540.
Chininverbindung 723.
Chinizarin 666. 667.
Chinizarinabkömmlinge 667.
Chinolinbasen 554.
Chinolinbenzylchlorid 622.
Chinolinreihe 371.
Chinonimide 691.
Chloracetamidosalol 611.
Chloracetphenetidid 611.
Chloralkalien 344. 424.
Chloralkalilösung 355.
Chloraluminium 205.
Chlorate 447.
Chlorbaryum 513.
Chlorcalcium 418. 513.
— Stat. 539.
Chlorcalciumlösungen 360.
Chlordarstellung 336. 437. 438.
Chlorentwickelung 343.
Chlorerzeugung 350.
Chlorgewinnung 338. 433.
Chloridelektrolyse 352.
Chlorkalium 426. 513.
— Stat. 538. 539.
Chlorkaliumfabrikabwässer 528.
Chlorkalk 342. 352. 448.
— Stat. 539.
Chlorkalkfabrikation 424.

Chlorkalkherstellung 446.
Chlorkalkkammern 429.
Chlormagnesium 50.
— Stat. 538. 539.
Chlormagnesiumboraxlauge 502.
Chlormagnesiumlauge 501.
Chlornaphtol 685.
Chlornaphtoldisulfosäure 685.
Chlornatrium 411. 513.
Chloroform 545.
— Stat. 539.
Chlorophyll 624. 730.
Chlororubin 624.
Chlorphenol 622.
Chlorsäure 355.
Chlorsäurealkalien 354.
Chlorsalophen 611.
Chlorschwefel 403.
Chlorstrontium 513.
Chlorwasserstoff 425.
Chocolade 941.
Cholecerin 1058.
Cholepalmin 1058.
Cholerabacillen 932.
Chromalaun, Stat. 539.
Chrombeizen 995. 996.
Chrombestimmung 202.
Chromerze 199.
Chromfluorchrom 994.
Chromkupfer 201.
Chromoxyd 199.
Chromoxydbeize 993.
Chromsäuremischung 993.
Chromstahl 200.
Chromtinte 1041.
Chrysanilin 634.
Chrysoidine 705.
Chrysopras 734.
Cigarrenspitzen 1089.
Cinchonin 723.
Cinchotenin 723.
Citratlöslichkeit 484. 485.
Citronensäure 547.
— Stat. 539.
Cochenillecarmin 629.
Cocosnussöl 643.
Codensationsthürme 429.
Colostrum 932.
Combinationsgerbungen 1094.
Concentrationspfanne 395.
Coniin 723.
Conservenkupfern 944.
Conservirungsmasse 942.
Conservirungsmittel 600. 939.
Conservirungssalz 939.
Corallin 653.
Corybulbin 723.
Cusparin 722.
Cyanalkalienreinigung 550.
Cyangewinnung 547.
Cyaniddarstellung 548.
Cyanide 379.
Cyanidverfahren 257. 261.
Cyankali 553.
Cyankalium, Stat. 539.
Cyankaliumrückgewinnung 257.
Cylinderdruckmaschine 976.
Cylinderfassung 67.
Cypressen-Sümpfe 6.
Cytisin 723.

Dachpappe 1083.
Dachziegelglasiren 752.
Dämpfapparat 943. 946.
Dämpfeentsäuern 1128.
Dämpfer 921.
Dahmenit 471.
Damascirverfahren 738.
Dampfbraupfanne 896. 903.
Dampfbrennerflamme 69.
Dampfheizungsanlage 99.
Dampfkessel 523.
Dampfkesselanlage 93.
Dampfkesselexplosion 97.
Dampfkesselfeuerungen 94.
Dampfkochung 897. 902.
Dampfpfanne 902.
Dari, Stat. 952.
Darrmalzextraction 905.
Darrtrommel 880.
Dauerfarbe 273.
Deckfarbe 507. 1080.
Degrasanalyse 1107.
Dehydrothiotoluidinsulfosäure 683.
Dehydrothioxylidin 671.
Depolarisationsmasse 288.
Desinfectionsflüssigkeit 383.
Desinfectionsmittel 1121.
Destillirapparat 1059.
Detonationszündung 467.
Deuteroalbumosen 600.
Dextrane 829.
Dextrin 796. 857.
— Stat. 540. 952.
Dextrongewinnung 1027.
Dextrosebenzhydrazid 853.
Diäthylamidokresol 565.
Diäthylamidophenol 649.
Diäthyldiamidochinoxazon 374.
Diäthylphenylendiamin 722.
Dialkylamidoazobenzolsulfosäuren 720.
Dialkyldiaminsulfosäuren 647.
Diamantfarbe 273.
Diamantschwarz 1014.
Diamidoalkyloxydiphenyl 700.
Diamidoanthrachinon 668.

Diamidoazobenzol 675.
Diamidodinaphtylmethandisulfosäure 593.
Diamidodiphenoläther 700.
Diamidodiphenylamin 686. 687.
Diamidodiphenylenoxyd 700.
Diamidodiphenylmethan 575. 649.
Diamidokresol 378.
Diamidophenylnaphtylketone 660.
Diamidophenyltolyl 700.
Diamidostilbendisulfosäure 700.
Diamidostilbens 568.
Diamine 620.
Diaminechtgelb 1006.
Diaminfarben 993. 998.
Diaminfarbenfixirung 997.
Diaminorange 1006.
Diaminschwarz 1006.
Diaminschwarzfarbstoffe 589.
Dianisidin 681. 980. 981.
Dianisidinazofarben 980.
Dianisidinblau 982.
Dianisidinnaphtolblau 1003.
Diaphragmen 289. 337.
Diaphragmenkasten 344.
Diastase 797. 890.
Diathrose 911.
Diazoanisolchlorid 679.
Diazobenzolkalium 573.
Diazobenzolsulfosäure 699.
Diazoechtschwarz 1003.
Diazofarbstoffe 670.
Diazonaphtalinchlorid 574.
Diazophenoldisulfosäure 721.
Diazoschwarz 1003.
Diazoverbindungen 572.
Dibleisäure 507.
Dibrom-Indigo 628.
Dibromrhamnazin 625.
Dichlordiazobenzolchlorid 681.
Dichlorindigo 628.
Dichlortolidin 559. 673.
Dichtebestimmung 916.
Dichtungsmasse 1086.
Dicotoïn 723.
Diffuseur 802.
Diffusionsgase 802.
Digallussäure 610.
Digitalin 723.
Dijodcarbazol 621.
Dimethylamidokresol 564.
Dimethyldiäthylendiamin 576.
Dimethyl-o-tolylrosindulin 639.
Dimethylphenylrosindulin 639.
Dinaphtochinonoxyd 659.
Dinaphtylphenylendiamindisulfosäure 655.
Dinitroalizarinblau 722.
Dinitroanthrachinon 667. 668. 669.
Dinitroanthrachryson 662.
Dinitrobenzol 457.
Dinitronaphtalin 378. 655.
Dinitrosamine 573.
Dinitrosodiphenylpiperazin 618.
Dinitrosopentamethylentetramin 729.
Dinitrosostilbendisulfosäure 645.
Dioxybenzaldehyde 555.
Dioxynaphtalindisulfosäure 578. 582. 590. 678. 692. 707.
Dioxynaphtalinmonosulfosäure 692. 703. 710.
Dioxynaphtalinsulfosäure 581. 582. 594. 596. 677. 692. 694. 709.
Diphenetidin 980.
Diphenylin 709.
Diphenylnaphtylmethan-Farbstoffsulfosäure 654.
Directbordeaux 1006.
Disazofarbstoffe 672. 674. 679. 682. 685. 688. 692. 702. 707. 714.
Ditolylnaphtylendiaminsulfosäure 699.
Dividivi 1108.
Dochtbrenner 67.
Dochte 67.
Dochtersatz 67.
Dochthülse 67.
Dochtputzer 68.
Dochtschraube 67.
Dolomitzuschläge 146.
Drucken 378.
Druckerei 652.
Druckfilter 807.
Druckkessel 1061.
Druckmaschine 976.
Druckwasserversorgung 522.
Düngemittel 477. 482. 798.
Düngemitteluntersuchung 483.
Düngesalz 497.
Dungpulver 1119.
Dynamit 468.
Dynamitexplosion 464.
Dynamitglycerin 462. 1074.
Dynamitpatronen-Zünder 465.

Echtazogranat 1003.
Echtgelb 945.
Echtsäureviolett 1006.
Eiche 455.
Eichenholz 603.
Eichenholzextract 1090.
Eichenlohe 1108.
Eichenrinde 1092.
Eisenalaun, Stat. 539.
Eisenanalysen 135.
Eisenanstriche 271.
Eisenbestimmung 138.

Eisencarbid 185.
Eisenchlorid 508.
Eisenchrom 198.
Eisenerz 143.
Eisenerzablagerungen 142.
Eisenerzanalysen 137.
Eisengeschichte 275.
Eisengewinnung 142.
Eisengiesserei 163.
Eisenguss 164. 170.
Eisenhämol 599.
Eisenherstellung 184.
Eisenhochofenbetrieb 146.
Eisenindustrie 147.
Eisenkohlenoxydentwickler 72.
Eisenkrystallisiren 192.
Eisenmangan 198.
Eisenoxyd, Stat. 540.
Eisenpreise, Stat. 281.
Eisenreinigung 173.
Eisenroth 508.
Eisenrückstände 142.
Eisenschutzüberzug 271.
Eisenuntersuchung 139.
Eisenverbindung 600.
Eisenverbrauch, Stat. 280.
Eisenvitriol, Stat. 539.
Eisenwaaren 268.
Eisenwerk 147.
Eiskeller 951.
Eisschränke 530. 951.
Eiweissstoff 599.
Elektrochemie:
— Abwasserreinigung 383.
— Accumulatoren 288.
— Alkalien 338. 346. 349. 352. 364.
— — Kosten 358.
— Alkalimetalllegirungen 342. 346.
— Aluminiren 207.
— Aluminiumcarbid 297.
— Aluminiumelektrode 384.
— Aluminiumherstellung 203.
— Amidobenzylalkohol 379.
— Amidocumarin 373.
— Amidokresol 378.
— Amidokresolsulfosäure 375.
— Amidonaphtolsulfosäure 375.
— Amidooxychinolin 572.
— Amidooxyzimmtsäure 373.
— Amidophenolabkömmlinge 371. 375.
— Amidophenolcarbonsäureester 375.
— Amidophenolsulfosäure 375.
— Ammoniak 341. 350.
— Ammonsulfat 350.
— Anoden 209. 303.
— Anodenschlamm 217. 221. 230.
— Apparate 290.
— Bakterienvernichtung 384. 388.
Elektrochemie:
— Beleuchtung 79.
— Benzaldehyd 379.
— Berlinerblau 379.
— Betriebskosten 357. 365.
— Bleiaccumulator 289.
— Bleibestimmung 250. 335.
— Bleicarbonat 368.
— Bleichen mit Ozon 369. 384.
— Bleicherei 367. 368. 379. 381. 382.
— Bleichlösung 352. 361. 367. 379. 381.
— Bleigewinnung 319.
— Bleiherstellung 251.
— Bleischwammplatten 289.
— Bleiweiss 367.
— Brom 351.
— Bromate 356.
— Bücher 390.
— Cadmiumlegirung 334.
— Calcium 326.
— Calciumcarbid 55. 297.
— Calciumchlorat 364.
— Calciumcyanat 379.
— Catechugerbstoff 1095.
— Chinolin 371.
— Chloralkalien 338. 341. 347. 349. 351. 357. 364. 431.
— Chlor aus Chlornatriumlösung 337. 338. 341. 344. 347. 349. 351. 352. 357. 364. 410. 431.
— — aus geschmolzenem Chlornatrium 343. 346. 432.
— — aus geschmolzenen Metallsalzen 319.
— — aus Metallsalzlösungen 306. 360.
— — aus Salzsäure 336. 337.
— — Kosten 357.
— Chlorate 354. 356. 361.
— Chlorcalcium 360.
— Chlorkalk 342. 352.
— — Kosten 357.
— Chlormagnesiumlösung 383.
— Chromgewinnung 197.
— Cyanide 379. 548.
— Desinfection 383.
— Diäthylamidochinoxazon 374.
— Diaphragmen 289. 337. 344.
— Diaphragmenkasten 344.
— Dimethyldiamidophenol 371.
— Dinitronaphtalin 378.
— Drahtglühen 302.
— Druckerei 378.
— Eisenchrom 198.
— Eisenmangan 198.
— Eisenschutz 334.
— Elektroden 288. 303.
— Erdöldestillation 300.

Elektrochemie:
— Erzverarbeitung 303.
— Färberei 378.
— Farbholzextracte 626.
— Ferrochrom 198.
— Ferrocyanide 379.
— Ferromangan 198.
— Filterelektrode 348.
— Flüssigkeitszersetzer 290.
— Funkenzünder 302.
— Galvanisiren 207. 270. 334.
— Galvanoplastik 335.
— Galvanoplattiren 334.
— Galvanostegie 335.
— Gaselement 285.
— Gerberei 385. 1094.
— Gerbstofflösungen 385. 628. 1094.
— Gespinnstfaserbleichen 380.
— Glaselektrolyse 289.
— Glühschweissen 302.
— Goldgewinnung 257. 261. 306. 332.
— Goldscheidung 330.
— Gravirmaschine 302.
— Hefe 388.
— Heizung 300.
— Hitzdrähte 300.
— Hydrazobenzol 555.
— Hydrazoverbindungen 555.
— Hypochlorit 352. 361.
— Jod 351.
— Kali 338. 342. 346. 349. 366. 410.
— Kalium 326.
— Kaliumchlorat 354. 361.
— Kattunbleichen 381.
— Kobaltgewinnung 196.
— Kobaltsilicium 197.
— Kochapparat 300.
— Kohle-Elektricität 285.
— — Kosten 287.
— Kraftübertragung 391.
— Kupferanodenschlamm 217. 221. 230.
— Kupferchlorür 329.
— Kupfer, elektrolytisches 333.
— Kupfergewinnung 214. 217. 307. 329.
— Kupferraffiniren 213. 226. 316.
— Kupferstein 213.
— Kupferwalzen 333.
— Ledergerberei 385.
— Legirungen 305.
— Lichtbogen zum Schmelzen 293.
— Löthkolben 302.
— Luftozonisirung 368.
— Magnesium 203. 326. 329.
— Manganbestimmung 199.
— Mangangewinnung 197.
— Melasse 831.
— Metallätzen 335.

Elektrochemie:
— Metallbestimmung 335.
— Metallguss 302.
— Metallniederschläge 391.
— Metallpapier 334.
— Metallpulver 334.
— Metallschmelzen 294.
— Metallspiegel 334.
— Münzgold 332.
— Münzsilber 333.
— Naphtylaminsulfosäure 375.
— Natrium 326.
— Natriumchlorat 354. 356.
— Natriumnitrit 329.
— Natriumpersulfat 366.
— Natron 338. 341. 342. 346. 349. 351. 357. 364. 431.
— Nickelbestimmung 197.
— Nickelgewinnung 196.
— Nickelstein 302.
— Nilblau 374.
— Nitroamine 371.
— Nitroanilin 371. 374.
— Nitrobenzoësäuremethylester 377.
— Nitrobenzol 378. 555.
— Nitrobenzolsulfosäure 375.
— Nitrocarbonsäure 373.
— Nitrochinolin 371.
— Nitrodiäthylanilin 374.
— Nitromethylanilin 371.
— Nitronaphtalindisulfosäure 375.
— Nitronaphtalinsulfosäure 375.
— Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure 374.
— Nitrosoalkylanilin 374.
— Nitrosomonomethyltoluidin 374.
— Nitrotoluchinolin 372.
— Nitrotoluidin 371.
— Nitrotoluolsulfosäure 375.
— Nitrotoluylsäureäthylester 378.
— Nitrotoluylsäuremethylester 377.
— Nitrozimmtsäure 373.
— Oxazonfarbstoff 375.
— Oxyanilin 374.
— Oxyanthranilsäure 378.
— Oxycarbostyril 373.
— Ozon 368. 384.
— Ozonisirung 369.
— Papierbleichen 380.
— Persulfate 366.
— Phosphate 476.
— Quebrachoextract 385.
— Quecksilberkathode 339. 364.
— Quecksilberwerthigkeit 329.
— Rostschutz 334.
— Rübenbau 800.
— Sägeblätterhärten 302.
— Salpetersäure 327.

Elektrochemie:
— Salzsäure 336.
— Sauerstoff 370.
— Schmelzöfen 293. 295.
— Schmelzofen 204.
— Schnellgerben 385. 1094.
— Schwarzkupfer 215.
— Schwefelnickel 302.
— Schwefelsäureconcentration 299.
— Seifediaphragmen 344.
— Silberfeinen 303. 305.
— Silbergewinnung 251. 307.
— Silberlegirungen 335.
— Silberraffiniren 223. 330.
— Silberscheidung 330.
— Spitzenelektroden 379.
— Stahlätzen 335.
— Stahlhärten 301.
— Superoxydelektroden 289.
— Theorie 391.
— Thermoelektricität 285.
— Thermosäule 285.
— Tiegelerhitzung 293.
— Titan 200.
— Ueberschwefelsäure 367.
— Unterchlorigsäure 352. 361.
— Vernickeln 334.
— Verzinken 269.
— Wasserkocher 300.
— Wasserreinigung 383.
— Wasserstoff 370. 518.
— Wechselstrom 289.
— Weissblech 333.
— Wollfarbstoff 375.
— Zellstoffbleichen 380.
— Zinkgewinnung 306. 308. 319. 333.
— Zinkraffinirung 314.
— Zinkreinigung 311.
— Zinksalzreinigung 307.
— Zuckerbleichen 367.
— Zuckersaftreinigung 388. 809. 831.
— Zündung 68.
Elektricität 800.
Elektricitätskosten 287.
Elektrische Beleuchtung 79.
Elektrochemie 289.
Elektroden 288.
Elektrodenkammer 357.
Elektrolytreinigung 220.
Elektrotechnik 391.
Elfenbein 1089.
Email 733.
Emailliren 269. 270.
Emaillirofen 271.
Endvergährung 857.
Entschwefelungsmaterial 409.
Entschwefelungsverfahren 176.
Entsilberung 250.
Entwässerung 1130.
Enzyme 859.
Erdalkalimetalle 326.
Erdalkalisuperoxydhydrate 427.
Erdöl, Stat. 276.
Erdölbenzin 554.
Erdölbrand 31.
Erdölbrenner 68.
Erdöldestillate 23.
Erdöldestilliren 32.
Erdölentstehung 13.
Erdölfestmachen 21.
Erdöl-Geruch 33.
Erdölindustrie 42.
Erdöllampe 68. 75.
Erdölleuchtkraft 22.
Erdölmaschine 98.
Erdölproduct 26.
Erdölproduction 15.
— Stat. 104.
Erdölraffination 22.
Erdölraffinerie 31.
Erdöl-Reinigung 23. 33.
Erdölreservoir 31.
Erdölrückstände 40.
Erdölschmieröle 37.
Erdöl-Schwefel 42.
Erdölseifen 33.
Erdölunterscheidung 29.
Erdöluntersuchung 28.
Erdölverarbeitung 30.
Erdölverdampfverfahren 300.
Erdölverschlechterung 24.
Erdölvorkommen 15.
Erdpech 39.
Erdwachs 39. 43.
— Stat. 107.
Erdwachsreinigung 43.
Ernährung 951.
Erythrodextrin 796.
Erythrosin 945.
Erzbriketts 143.
Erzebrikettiren 142.
Erzgattirung 155.
Erzlaugegefäss 256.
Essig, Stat. 952.
Essigälchen 546.
Eucalyptol 726.
Eucalyptusöl 726.
Eugenolderivate 729.
Eugenoxacetphenetidid 619.
Evodia meliaefolia 625.
Explosionen 464.
Explosivstoffe 535. 537.
Extracte 943.

Fabrikabwässer 1121.
Färbeapparat 972.

Färbemaschine 975.
Färben 378.
Färbeprocess 991.
Färberei 652.
Färbetheorie 988.
Färbevorrichtung 973.
Farbenabstufungen 976.
Farbenchemie 730.
Farbenmühle 1137.
Farbholz 1128.
Farbholzextracte 626.
— Stat. 540.
Farblacke 1025.
Farbstoffchemie 731.
Farbstoffeätzen 1020.
Farbstoffsulfosäuren 660.
Fassbier 911.
Fenchon 728.
Fermente 908.
Ferrate 508.
Ferricyankalium 550.
Ferricyannatrium 1019.
Ferrit 185.
Ferrochrom 198.
Ferrochromit 200.
Ferrocyanide 379.
Ferrocyankalien 548. 549.
Ferrocyankupfer 511.
Ferromangan 198.
Ferropyrin 616.
Ferrosilicium 194.
Festigkeitseigenschaft 274.
Festigkeitseigenschaften 119.
Fettausschmelzen 1042.
Fettbestimmung 932.
Fettdestillation 1062.
Fettespalten 1061.
Fettextractionsapparat 1042.
Fettgewinnung 1117.
Fettsäuredestillation 1059.
Fettsäuren 1061.
Feuerthür 93.
Feuerungsanlage 102.
Feuerungsroste 92.
Fichtenlohe 1108.
Fichtenrinde 1092.
Filteranlage 525.
Filterbeutel 807.
Filtereinlage 807.
Filterelektroden 348.
Filterkies 525.
Filterpresse 807.
Filtrirvorrichtung 525. 1042.
Firnisse 1088.
Fischabfälle 1119.
Fischbeinleder 1093.
Fischteiche 528.
Fisetin 624. 626.
Flachbrenner 67.
Flammenlöschend 79.
Flammöfengewölbe 97.
Flammofen 91.
Flammofenprocess 174.
Flaschenfabrikation 162.
Flechtenfarbstoffe 626.
Fleischbrot 936.
Fleischconserven 940.
Fleischeiweissstoffe 937.
Fleischextracte 937. 938.
Fleischextractzusammensetzung 640.
Fleischgift 937.
Fleischpökeln 936. 942.
Fleischpulver 936. 940.
Fleischuntersuchung 937.
Fleischwaaren 939.
Flüssigkeiten 1126.
Fluoraluminium 205.
Fluoresceïn 653.
Fluoresceïnchlorid 649.
Fluorindine 654.
Fluor in Wein 878.
Fluornatrium 529.
Fluorwasserstoff 429.
Flurbeschädigungen 478.
Flussboden 519.
Flusseisen 140. 173. 193.
Flusseisen-Blechwaaren 269.
Flusseisenblöcke 170.
Flusseisenherstellung 174.
Flusseisenkohlung 177.
Flusseisensauerstoffgehalt 191.
Flusseisensortirung 190.
Flusssäure 513.
Flusssäuredämpfe 478.
Flusssäure-Hefe 869.
Flusssäureverfahren 870.
Flussschmiedeeisen 140.
Flusswaaren 141.
Forellen 528.
Formaldehyd 600. 907.
Formaldehydbestimmung 601.
Formmaschine 746.
Formsteine 780.
Fourniere 1123.
Frischherd 175.
Fuchsinbildung 1014.
Fuchsine 653.
Fulminat 463.
Funkenlöschvorrichtung 93.
Funkenzünder 302.
Furfurolbestimmung 948.
Fuselölbestimmung 926.
Fuselöle, Stat. 539.
Futtermittel 943.
Futterstoffe 946. 947.
Futterwerth 801.

Gährungsalkohole 864.
Gährungserscheinungen 861.
Gährungsindustrie 950.
Gährungssauerstoff 863.
Galläpfel 547.
Gallaminblau 720.
Gallocyaninfarbstoffe 720.
Gallussäure 623.
Gallussäureanhydride 610.
Gallussäurefarbstoffe 719.
Galvanische Aetzung 335.
Galvanoplastik 335.
Galvanoplattirverfahren 334.
Galvanostegie 335.
Garnschlichtmaschine 965.
Garnsträhne 975.
Garnwaschen 971.
Garnwaschmaschine 965.
Gasanstalten 47.
Gasbehälterglocken 50.
Gasbrenner 100.
Gascarburirapparat 51.
Gase 1125. 1126.
Gaselement 285.
Gaserzeuger 88.
Gasfelder, Stat. 108.
Gasfeuerungsanlage 91.
Gasgenerator 86. 91.
Gasgemische 1127.
Gasglühlicht 69. 70. 74. 102.
Gasglühlichtlampen 70.
Gasheizbrenner 100.
Gasheizofen 100.
Gasherde 97.
Gaskocher 97.
Gaskraftmaschine 98.
Gaslaternen 68.
Gasleitungen 50.
Gaslöthvorrichtung 1125.
Gasmesser 50.
Gasöl 18.
Gasometerglocken 50.
Gasreiniger 47.
Gasreinigung 47.
Gasreinigungsmasse 47. 392.
Gastechniker 102.
Gaswasser 404.
Gebläseformen 146.
Gefriermethode 534.
Gefrierzellen 531.
Gelatine 1117.
— Stat. 540.
Gelbbeeren 625.
Gelbsäure 578. 692.
Gemüseconserven 943.
Generator 86. 88.
Geraniol 728.
Geraniumöl 727.
Geranylacetat 727.
Geranylformiat 727.
Gerbbrühe 1094. 1107.
Gerbebrühenanalyse 1106.
Gerbereielektricität 1094.
Gerberfett 1098.
Gerbextracte 1107.
Gerbsäure, Stat. 539.
Gerbsäurebestimmung 547.
Gerbstoffbestimmung 1107.
Gerbstoffextracte 1089.
Gerbstoffextractfabrikanten 385.
Gerbstoffextraction 1092. 1095.
Gerbstofflösungen 1106.
Gerbung 385.
Gerste 879.
— Stat. 952.
Gerstehitzigkeit 916.
Gerstenkaffee 941.
Gerstenschrot 949.
Geruchsstärke 725.
Gesammtphosphorsäure 488.
Gesimsstücke 745.
Gespinnstfärbeapparat 971.
Gespinnstfaser 382. 953. 1041.
Gespinnstfaserncarbonisiren 954.
Gewebstoffwalken 965.
Gichtgasanalysen 146.
Giessereiroheisen 156.
Gläser 737.
Glanzgold 738.
Glanzmasse 967.
Glanzstuckmehl 781.
Glasätzungen 738.
Glasaufschriften 744.
Glasfluss 733.
Glasgegenstände 737.
Glashohlkörper 737.
Glasiren 752.
Glasgelbfärben 741.
Glasmacherpfeife 737.
Glasmalerei 1083.
Glasplatten 737.
Glasröhren 738.
Glassatz 736.
Glasschmelzofen 736.
Glasstange 738.
Glasstopfen 738.
Glastafeln 737. 738.
Glasurausdehnung 753.
Glasuren, bleifreie 750.
Glasvergoldung 738.
Glasverzierung 738.
Glaswalzmaschine 737.
Glaubersalz, Stat. 538.
Gloverthurm-Steine 392.
Glucosazon 888. 1092.
Glucoselösungen 794.

Glucosesyrup 795.
Glühlampen 70.
Glühlichtbeleuchtung 71. 72.
Glühkörper 69.
Glühkörperoxyde 512.
Glühofen 183. 184. 736.
Glühschweissverfahren 302.
Glutinkörperchen 915.
Glutintrübung 885.
Glycerinausbeute 1071.
Glycerinbestimmung 876. 1075.
Glycerinfabrikation 1072.
Glycerinverfahren 836.
Gold, Stat. 276.
Goldausbeute 256.
Goldbergbau 254. 255.
Goldbestimmung 233.
Goldchlorid 256.
Golderzcyanidlaugung 256.
Golderzgänge 255.
Goldfällung, elektrolytisch 261.
Goldgewinnung 256. 261. 332.
Goldgruben 255.
Gold-Inquartationsprobe 263.
Goldlegirungen 274.
Goldniederschlag 256.
Goldpräparate, Stat. 540.
Goldpurpur 735.
Goldscheidung 530.
Goldseifenlager 255.
Goldvorkommen 255.
Graphit, Stat. 276.
Graphitbestimmung 119.
Gravimeter 839.
Gravirmaschine 302.
Grubenlampen 69.
Grudekoks 45.
Grünsaftfilter 806.
Grundwasser 525.
Guajacol 603.
Guajacoläthylenäther 612.
Guajacoldarstellung 612.
Guajacolnatrium 612.
Guano 1122.
Gummikrankheit 850.
Gummistoffe 1086. 1089.
Gusseisen 134. 181.
Gusseisenabkühlungscurven 173.
Gusseisenuntersuchung 141.
Gussgegenstände 182.
Gussstahl 140.
Guttapercha 1086.
Guttaperchagewinnung 1086.
Gypsgegenstände 781.
Gypshohltafeln 781.

Haarfärben 1024.
Hämatitroheisenschlacke 158.
Hämatoxylin 1005.
Hämoglobin 599.
Hämolin 1005.
Härtemasse 181.
Hafer, Stat. 951.
Hafermehl 785.
Halbseide, schwarz 1006.
Halbseidenbandfärberei 1007.
Halbwassergas 86.
Halbwollfärberei 1006.
Halogenessigsäureanilide 610.
Halogenmetalle 508.
Handcentrifuge 934.
Handelsäther 543.
Handelsseifen 1069.
Hartgummiersatz 1088.
Hartgummiflaschen 513.
Hartguss 164. 167.
Hartgussherstellung 163.
Hartgussräder 170.
Hartgusswalzengiesserei 165.
Harzdestillation 1085.
Harzölbestimmung 1055.
Harzseifen 1065.
Hauptgährungen 860.
Hausmannit 200.
Heber 1137.
Hefeenzyme 859.
Hefeglycase 859.
Hefeherstellung 388.
Hefelebensdauer 864.
Hefe-Morphologie 857.
Hefereinigung 854.
Hefereinzucht 865. 869.
Heidelbeerfarbstoff 878.
Heizgas 86.
Heizgaserzeugung 91.
Heizgasherstellung 86.
Heizkörper 300.
Heizung 99.
Heizzwecke 100.
Helcosal 623.
Hemlockrinde 1092.
Hesperidin 724.
Hexahydrobenzoësäure 617.
Hexahydrobenzoësäureäther 617.
Hexahydrooxybenzoësäure 617.
Hexaoxyanthrachinon 663.
Hirse 947.
Hitzdrähte 300.
Hochofenbetriebe 146.
Hochofenbodenstein 146.
Hochofengang 146.
Hochofengase 162. 173.
Hochofenschlacke 142. 152. 161.
Hochofenschlackeschwefel 162.
Hohlrost 92.
Holländertröge 1031.

Holz 1123.
Holzcementirung 1123.
Holzconservirung 1122.
Holzfaserbestimmung 747.
Holzgeist 542.
— Stat. 540.
Holzimprägnirung 1122.
Holzkleie 8.
Holzkohlenflussstahl 136.
Holzkohlenroheisen 136.
Holzmaserdruck 1123.
Holzschliffreagens 1040.
Homobrenzcatechin 563.
Homohydrochinoncarbonsäure 564.
Honigmikroskopie 945.
Honigsyrup 851.
Hopfen 821. 1128.
Hopfenauslaugen 891.
Hopfenbau 891.
Hopfenbeurtheilung 891.
Hopfendarre 891.
Hopfenextractionsapparat 892.
Hopfenöl 893.
Hopfenselbsterhitzung 984.
Hühnerei 944.
Hüttenarbeiter 275.
Hüttenproduction Deutschlands, Stat. 276.
Hüttenrauchschäden 250.
Humulen 894.
Hutfabrikabwasser 528.
Hydrastinbestimmung 724.
Hydrazin 729.
Hydrazobenzol 555.
Hydrazoverbindungen 555.
Hydrochinon 564.
Hydrochinoncarbonsäure 564.
Hydroxylaminverbindungen 575.
Hygrin 724.
Hygrinsäure 724.
Hyposulfite 419.

Ichthyol 553.
Immunisiren 624.
Incrustationen 818.
Indigblausynthese 627.
Indigo, Stat. 540.
Indigobildung 627. 628.
Indigocarmine, Stat. 540.
Indigodarstellung 629.
Indigodruck 980.
Indigofera 627.
Indigoküpe 985.
Indigotinbestimmung 629.
Indigotinisomere 629.
Indigweiss 627.
Indol 568.
Indulin 640.
Indulinartig 642.
Indulingruppe 654.
Indulinreihe 641.
Invertzuckerbestimmung 834.
Invertzuckerbildung 802.
Isoazocarmin 639.
Isoborneol 728.
Isobornylacetat 727.
Isobornylformiat 727.
Isochinolin 615.
Isochinolinbenzylrhodanat 622.
Isolirmasse 1084.
Isomaltose 798. 861.
Isomaltosegährung 861.

Jagdpulver 460. 472.
Jod 351. 448.
— Stat. 539.
Jodcäsium 513.
Joddalia aculeata 625.
Jodgewinnung 162.
Jodide 508.
Jodkalium 513.
— Stat. 539.
Jodlösungen 448.
Jodnatrium 513.
Jodrubidium 513.
Jodstärke 794.
Jodsubstitutiondiphenylamin 621.
Juchtenroth 1105.
Jute 983.
Jutebatschen 953.

Kabeldraht 333.
Kadmium, Stat. 276.
Kälteerzeugung 529.
Kältemaschine 530.
Kälteverwendung 531.
Käse 935.
Käsefettbestimmung 936.
Kaffee 941.
Kaffeebeschwerung 941.
Kaffeebohnen 941.
Kaffeeersatz 941.
Kaffeerösten 941.
Kainit 497.
— Stat. 538.
Kalibestimmung 497.
Kalidüngung 800.
Kalilauge 410.
Kalirohsalze 497.
Kalisalpeter, Stat. 539.
Kalisalpeterreinigung 452.
Kalisalz 411.
— Stat. 538.
Kalisalzlagerstätten 409.
Kaliumbestimmung 410.
Kaliumchlorat 361.

Kaliumchloratgewinnung 447.
Kaliumcyanat 553.
Kaliumdichromat 995.
Kaliumdüngemittel 410.
Kaliumherstellung 327.
Kaliumhydrat 343.
Kaliumperchlorat 452.
Kaliumsulfatbestimmung 497.
Kalkbrennen 777.
Kalklöschen 806.
Kalkmessvorrichtung 805.
Kalkmilch 805.
Kalkmilchzugabe 805.
Kalkmörtel 777.
Kalkqualitätsprüfung 779.
Kalkscheidung 805. 806.
Kalkseifen 523.
Kalkstein 781.
Kaltluftmaschine 530.
Kaluihanf 953.
Kammerofen 746.
Kammzugfärberei 1005.
Kanalofen 746.
Kanaltrockenanlage 1133.
Kanalwasser 528.
Kaolinsand 745.
Kardenbänder 975.
Kartoffelconserve 946.
Kartoffeln 794. 943.
— Stat. 952.
Kartoffelstärke, Stat. 952.
Kartoffelverbrauch, Stat. 928.
Kathedralglas 738.
Kathodenbleche 217.
Kautschuk 1086.
Kautschukarbeiter 404.
Keimtrommel 880.
Kermesbeerenfarbstoffe 878.
Kernrösten 209.
Kerzenbeleuchtung 67.
Kerzenfabrikation 1064.
Kerzengiessmaschine 1064.
Kerzenhalter 67.
Kerzenlaternen 67.
Kerzenlöscher 67.
Kesselspeisewasser 526.
Kesselsteinmittel 526.
Ketonsäureäther 616.
Kettengarne bedrucken 975.
Kiefer 455.
Kiesabbrände 143.
Kieserit 497.
Kindernahrung 933.
Kirschbranntwein 926.
Kirschwasser 926.
Klärapparat 526.
Klärbottich 906.
Klareisapparat 530.
Kleber 787.
— Stat. 540. 952.
Kleberextract 789.
Klebstoffe 1119.
Kleidungsstoffe 960. 962.
Kloakenwasser 527.
Knochen 1114.
Knochenasche 1122.
Knochenfett 1062.
Knochenfettverseifung 1066.
Knochenkohle 808. 839.
Knochenmehl 479.
Knochenschrot 479.
Knöllchenbakterien 1122.
Knopper 1092.
Kobaltgewinnung 196.
Kochapparate 300. 814.
Kocher 1027.
Kocherlaugen 1029.
Kochherde 97.
Kochlaugen 1027.
Kochkessel 1130.
Kochsalz, Stat. 538.
Kochversuche 817.
Kohle 1121.
Kohlendioxyd 514.
Kohlen-Eisen-Element 287.
Kohleneisenstein 142.
Kohlenelektricität 286.
Kohlenhydrate 951.
Kohlenhydratewerth 948.
Kohlenlager 7.
Kohlensäure, Stat. 538.
Kohlensäurebestimmung 514.
Kohlensäurebombe 83.
Kohlensäuregewinnung 514.
Kohlensäurekältemaschine 529.
Kohlensäurevorlage 514.
Kohlensäurewasser 529.
Kohlenstaubexplosionen 7.
Kohlenstaubfeuerung 95. 96.
Kohlenstoffeisen 130.
Kohlenstoffgehalt 109.
Kohlenuntersuchungen 7.
Kohlenwasserstoffe 14. 1059.
Kokereianlage 11.
Koksofen 8.
Koksofengas 11.
Kornwürze 926.
Koudou 624.
Kraftsammler 288.
Kraftübertragung 390.
Kraftvertheilung 390.
Krapproth 1014.
Kreide, Stat. 540.
Kreosot 601. 603.
Kreosoxacetphenetidid 619.
Kresol 594.

Kresolwerthbestimmung 603.
Kresoxacetsäure 561.
Kryolith 206.
Krystallisation 819.
Krystallisationsbehälter 819.
Krystallviolett 652.
Krystallzuckerbestimmung 836.
Kühler 530. 1140.
Kühlformen 146.
Kühlvorrichtung 530.
Küpenblau 1019.
Küpenblauätzen 996.
Küpenfarbstoff 662.
Küpenreserven 1019.
Kuhmilchcaseïn 935.
Kumys 933.
Kunstbutter 934.
Kunsthefe 866.
Kunstseide 960.
Kunststein 782.
Kunstthran 1044.
Kupfer, Stat. 276.
Kupferbestimmung 233.
Kupfercylinder 268.
Kupfererze 209. 245.
Kupferfarben, Stat. 540.
Kupferfestigkeitseigenschaften 232.
Kupfergewinnung 212. 329.
— elektrisch 214.
Kupferglasurgruben 209.
Kupferkiese 233.
Kupferniederschlagung 333.
Kupferoxydammoniak 986.
Kupferproben 233.
Kupferproduction, Stat. 283.
Kupferraffination 316.
Kupferraffinirung 213. 226.
Kupferrubin 734.
Kupferschiefer 210.
Kupferstein 210. 213.
Kupferverbundbleche 273.
Kupfervitriol 511.
— Stat. 539.
Kupferwerke 213.
Kupolofen 158.
Kwass 909.

Labflüssigkeit 935.
Laboratoriumgläser 735.
Lackanalyse 1085.
Lacke 1075.
— Stat. 540.
Lackfarben, Stat. 540.
Lackharze 1075.
Lackmus, Stat. 540.
Läuterapparat 894.
Läuterbottich 894.
Läuterungsvorrichtung 894.
Lävulose 853.
Laktyltropeïn 613.
Lampencylinder 68.
Lampenfüllen 67.
Lampenglocke 68.
Lampenschirm 68.
Langmalz 881. 922.
Lasiren 741.
Lasting 967.
Leblancprocess 430.
Lederfärbemaschine 1093.
Lederfärberei 1104.
Lederfette 1055.
Ledermarmoriren 1093.
Lederschmiermittel 1093.
Lederwalkfass 1093.
Lederwalze 1094.
Legirungen 201.
Leim, Stat. 540.
Leimbestimmung 938.
Leimbindekraft 1117.
Leimbrühe 1116.
Leimfabrikation 531.
Leimfarben 1117.
Leimfestigkeit 1034.
Leimgewinnung 1114. 1119.
Leimkühlen 1117.
Leimplatten 1137.
Leimtafeln 1116.
Leimtrocknen 1117.
Leimuntersuchung 1117.
Leindotterkuchen 949.
Leinengarne 963.
Leinöl 1123.
Leinölfirnisse 1084. 1123.
Leinöluntersuchung 1084.
Leitungswasser 519.
Leuchterdöl 24.
Leuchtgas 46.
Leuchtgasanreicherung 51.
Leuchtgascarburirapparat 51.
Leuchtgasfabrikation 50.
Leuchtgasherstellung 46.
Leuchtgasindustrie 58.
Leuchtgasreinigung 200.
Leuchtgasschwefligsäure 78.
Leuchtgastrocknen 50.
Leuchtgasverbrennungsproduct 77.
Leuchtgaswaschen 50.
Leuchtkraftausnutzbarkeit 77.
Leuchtkraftbestimmung 40.
Leukauramin 660.
Leukorosol 653.
Lichtbogen 293.
Lichtechtheit 1004.
Lichtfluss 84.
Lichtmessung 79.
Lichtquellen 74.

Lichtwärme 75.
Limettöl 729.
Limonennitrosochloride 728.
Linaloëöl 729.
Linalylacetat 727.
Linalylpropionat 727.
Linanool 728.
Linoleum 1078.
Linoleummosaik 1080.
Lithophanie 754.
Locomotivfeuerungen 97.
Löschpapierprüfung 1041.
Löschvorrichtung 68.
Lösungstemperaturen 1055.
Löthkolben 302.
Lohe 1128.
Lokandi 625.
Lomatia ilicifolia 626.
Lüftung 99.
Luftfeuchtigkeit 100.
Luftmörtel 778.
Lumenmeter 84.
Lupulin 893.

Maassanalyse 537.
Maclurin 626.
Mälzen 886.
Mälzungsversuche 916.
Magnesia 502.
— Stat. 539.
Magnesiacemente 774.
Magnesit 502. 514.
Magnesium 203.
Magnesiumbicarbonat 416.
Magnesiumcarbonat 502.
Magnesiumsulfatbestimmung 497.
Mais 947.
— Stat. 952.
Maisbehandlung 921.
Maischen 866.
Maischentschäler 922.
Maischenttrebern 921.
Maischkochen 903.
Maischmethode 899.
Maischverfahren 896.
Maisstärkefabrikation 790.
Majolikafarben 750.
Malachitgrün 945.
Maltosazon 861.
Maltose 798.
Maltosedrehung 797.
Maltosegährung 859.
Maltosehydrolyse 859.
Malz, Stat. 952.
Malzanalyse 915.
Malzbereitung 882.
Malzbeurtheilung 915.
Malzentkeimung 881.
Malzkeime 949.
Malzkörner 886.
Malzschimmel 881.
Malzschwelken 886.
Malztrommel 880.
Malzwender 880.
Manganbestimmung 199.
Manganbronze 207.
Mangandarstellung 197.
Manganeisen 197.
Mangangrund 986.
Manganpräparate, Stat. 539.
Mang-Koudu 624.
Manteltuch 1012.
Margarine 950.
Margarinefrage 935.
Marmorimitation 1123.
Martensit 185.
Martinflusseisen 141.
Martinofenanlage 174.
Martinprocess 153.
Martinschlacke 483.
Martinstahl 186.
Maschinenschmierung 1124.
Mauern 779.
Meerwasser 518. 761.
Mehluntersuchung 784.
Melasse 825.
— Stat. 952.
Melasseabscheidung 829.
Melassebildung 827.
Melasse-Endlaugen 830.
Melassefutter 828. 839. 949.
Melassereinigung 828. 830.
Melasseschnitzel 804.
Melassetorf 946.
Melasse-Torfmehlfutter 828.
Melirblau 1012.
Mennige, Stat. 540.
Menthylacetat 727.
Menthylformiat 727.
Messing 511.
Metallbestimmung 1055.
Metallfeinen 303.
Metallgeschirre 270.
Metallgewinnung 302. 305.
Metallguss 163. 302.
Metalllegirungen 268.
Metallniederschläge 333. 391.
Metallpapier 334.
Metallpulver 268. 334.
Metallschreibtafeln 270.
Metallspiegel 334.
Metallüberhitzen 294.
Metallurgie 390.
Metallvernieren 1081.
Metaplumbate 507.
Methenyl-Verbindungen 613.

Methylanilinlactylderivate 620.
Methylenacetessigester 620.
Methylenblau 722.
Methyleurhodin 640.
Methyloxychinolin-ana-sulfosäure 616.
Methylviolett 722. 945.
Micadogoldgelb 1006.
Milchgerinnung 933. 935.
Milchpasteurisirapparat 932.
Milchröhren 1086.
Milchsäurebeizen 997.
Milchsäuregährung 871.
Milchsterilisiren 931.
Milchuntersuchung 932.
Milchzuckerfabrikation 933.
Militärtuche 1009.
Mimosarinden 1091. 1092.
Mineralentschweflung 21.
Mineralkohlen, Stat. 104.
Mineralölfeuerung 97.
Mineralölraffinerie 22.
Mineralschmieröle 1046.
Mineralwasser 529.
— Stat. 540.
Mineralwasserfluorgehalt 529.
Minette 160.
Mischgasapparat 90.
Mischhefe 860.
Mischluftpumpe 1137.
Möllerausbringen 159.
Mörtel 778.
Mörtelquader 774.
Mörtelscheerfestigkeit 777.
Molkereiabwässer 528.
Monazit 512.
Monoäthylamidokresol 565.
Monoalkylamidokresol 717.
Monoazofarbstoff 677. 690.
Monocalciumphosphat 425.
Morphiumbestimmung 724.
Morphiumhydrochlorid 724.
Mosaikplatten 1123.
Moschus 606.
Moselweine 875. 876.
Mostanalyse 876.
Müllverbrennung 1124.
Muffelöfen 264. 747.
Muscarin 661.
Muscatnüsse 946.
Mustern 977.
Mutterkorn 785.
Mutterkornfrage 944.
Myristicaceen 946.
Myrobalanen 1092.

Nachgährung 908.
Nachproductfüllmassen 819.
Nadelhölzer 1124.
Nahrungsconservirung 942.
Nahrungsmittel 949.
Nahrungsmitteluntersuchung 950.
Naphta, Stat. 107.
Naphtalidinsulfosäure 710.
Naphtalin, Stat. 540.
Naphtalinabkömmlinge 576.
Naphtalinsulfosäure 459.
Naphtaöfen 213.
Naphtazarin 378.
Naphtochinonsulfosäure 656.
Naphtolazofarbstoffe 987.
Naphtolblauschwarz 1006.
Naphtoldisulfosäure 592. 595. 707.
Naphtolnatrium 680. 983.
Naphtolsäure 594.
Naphtolsulfosäuren 576. 591.
Naphtoltrisulfosäure 584.
Naphtolzerstörung 981.
Naphtsultamdisulfosäure 579. 583.
Naphtsultamtrisulfosäuren 580.
Naphtylamin 598.
Naphtylaminchlorhydrat 640.
Naphtylamindisulfosäure 595. 697. 707.
Naphtylaminmonosulfosäure 657. 710.
Naphtylaminschwarz 1006.
Naphtylaminsulfosäuren 375. 595. 691. 714.
Naphtylamintrisulfosäure 586. 704.
Naphtylendiamin 577.
Naphtylendiamindisulfosäure 672. 673.
Naphtylendiaminsulfosäure 595. 676.
Naphtylglycin 596.
Naphtylnitrosamin 574.
Naphtylroth 654.
Narceïn 724.
Natriumamalgam 342.
Natriumbicarbonat 416. 426.
Natriumbisulfat 422.
Natriumbisulfit 422.
Natriumborat 421.
Natriumcarbonat 421.
Natriumchlorat 356.
Natriumchromit 200.
Natriumferrit 199.
Natriumherstellung 327.
Natriumhydratgewinnung 341.
Natriumhydroxyd 352.
Natriumnitrat 424.
Natriumpalmitat 1067.
Natriumpersulfat 366.
Natriumsulfat 425.
Natriumsulfatsee 419.
Natriumsulfit 421.
Natriumsuperoxyd 964.
Natronlösung 426.
Naturhonig 945.
Naturkornseife 1065.

Nelkenöl 601.
Neumethylenblau 1006.
Nichtzuckerbestandtheil 850.
Nickel, Stat. 276.
Nickelbestimmung 197.
Nickeleisen 194.
Nickelerzvorkommen 195.
Nickelgewinnung 196.
Nickellegirungen 197.
Nickelsiliciumverbindungen 197.
Nickelstahl 181. 194.
Nickelstein 195. 302.
Nickeluntersuchung 197.
Nicotin 724.
Nicotinherstellung 724.
Nicotinquadroxalat 725.
Nicotinsäureäthylester 724.
Niederdruckfilter 806.
Nigrotinsäure 714.
Nilblau 374.
Nitranisol 635.
Nitrat 448.
Nitratlager 449.
Nitratstickstoff 501.
Nitrite 448. 453.
Nitroäthyltoluidin 641.
Nitroalizarinorange 722.
Nitroamidoanthrachinon 668. 669.
Nitroaniline 374.
Nitrobenzhydrazidglucose 853.
Nitrobenzoësäure 378.
Nitrobenzoësäureäthylester 378.
Nitrobenzoësäuremethylester 377.
Nitrobenzoësulfosäure 559.
Nitrobenzol 378.
Nitrocarbonsäure 372.
Nitrocarbonsäureester 372.
Nitrocellulose 475.
Nitrochinolin 372.
Nitrodiäthylanilin 374. 635.
Nitrodiazobenzolnitrat 557.
Nitrodimethylanilin 635.
Nitroglycerin 460.
Nitroglycerinfabrikation 462.
Nitroglycerinfabriken 461.
Nitrographitoinsäure 131.
Nitrokohlenwasserstoffe 555.
Nitromethyltoluidin 640.
Nitromonoäthylanilin 635.
Nitromonomethylanilin 635.
Nitronaphtalindisulfosäure 376.
Nitronaphtalinsulfosäure 375. 376.
Nitro-o-Toluidin 378.
Nitropentaerythrit 459.
Nitrophenetol 634.
Nitrophenylendiamin 679.
Nitro-p-toluchinolin 372.
Nitro-p-toluidin 634.
Nitrorosamindarstellung 663.
Nitrosamine 571. 572. 680.
Nitrosaminroth 1002. 1018.
Nitrose 445.
Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure 374.
Nitrosoäthyldiphenylamin 644.
Nitrosoalkylaniline 374.
Nitrosoamidokresol 565.
Nitrosodiäthylamidokresol 656.
Nitrosodiäthylamidophenol 638.
Nitrosodiäthylanilin 644.
Nitrosodialkylamidophenol 638. 657.
Nitrosodimethylanilin 642.
Nitrosomethyl 565.
Nitrosomethylbenzylanilinsäure 648.
Nitrosomonoäthylanilin 637. 644.
Nitrosomonomethyl-o-toluidin 374. 637. 644.
Nitroso-Naphtol 690.
Nitrosulfobenzoësäure 559. 560.
Nitrosylchlorür 443.
Nitrotoluol 433.
Nitrotoluolsulfosäure 375. 559.
Nitrotoluylsäureäthylester 378.
Nitrotoluylsäuremethylester 377.
Nitrozimmtsäure 373.
Nitrozimmtsäureäthylester 373.
Nitrozimmtsäuremethylester 373.
Nitrylchlorid 439.
Normal-Oleïn 1066.
Nucleïnsäure 624.

Obstborsäuregehalt 944.
Obstweine 879.
Oeconomieseife 1065.
Oeldämpfe 725.
Oeldampfbrenner 68.
Oelfarben 1077. 1084.
Oelfilter 1042.
Oelgas 61.
Oelgasherstellung 51.
Oelproduction 15.
Oelprüfung 1055.
Oelreinigung 1042.
Oelsäureabkömmlinge 1064.
Oelselbsterwärmung 1045.
Oeltrocknen 1085.
Ofen 99.
Ohioerdöl 22.
Olivenöl 1042.
Opium 724.
Orseille, Stat. 540.
Orseilleersatz 1006.
Orthonitrophenolnatrium 557.
Orthooxyazofarbstoffe 985.
Orthophosphorsäure 479.
Orthoplumbate 506.

Osmoseapparat 829.
Osmoseschleim 829.
Oxalsäure, Stat. 539.
Oxalsäuredarstellung 547.
Oxazine 644.
Oxazinfarbstoffe 654. 670.
Oxazonfarbstoff 375.
Oxyaldehyd 605.
Oxyanthrachinonfarbstoffe 667.
Oxyanthranilsäureäthylester 378.
Oxybenzoësäure 616. 665.
Oxybenzylidenverbindungen 569. 618.
Oxycarbonsäure 561.
Oxycarbostyril 573.
Oxydimethyldiamidoditolylphenylmethan 570.
Oxydiphenylaminderivate 694.
Oxy-isobutyryl-Phenole 617.
Oxyleucobasen 570.
Oxymethylenverbindungen 728.
Oxynaphtochinonanil 638. 639. 641.
Oxynaphtochinonsulfosäuren 647.
Oxynaphtochinontoluid 639.
Oxyphenylamidotoluidin 566. 643.
Oxyphenylchinaldin 615.
Oxyphenylchinolincarbonsäure 615.
Oxytetramethyldiamidodiphenyltolylmethan 570.
Oxytetramethyldiamidotriphenylmethan 570.
Oxytetramethyldiamidotriphenylmethanderivate 660.
Oxytoluylsäure 591.
Ozon 368. 514.
Ozon-Bleichanlage 384.
Ozonbleichen 369.
Ozonerzeugungsapparat 369.
Ozonisirung 368.

Palmitylphytosterin 722.
Palmkerne 1044.
Palmkernöl 1044.
Pandermit 510.
Panzerplatten 194.
Panzerschuppenfarbe 273.
Papier 1027.
Papierausdauerfähigkeit 1037.
Papierfabrikation 1031.
Papierfaser 1040.
Papiermaschine 1027.
Papierprüfung 1040.
Papierstoffholländer 1027.
Papierwasserdichtmachen 1031.
Pappili-chakka 625.
Paprika 946.
Paraffin 40.
Paraffinbestimmung 598.
Paraffinkerze 75.
Paraffinöl 18. 38. 97.
Paraffinschuppen 44.
Parafuchsin 652.
Paranitranilin 980.
Paranitranilinroth 1000. 1002. 1016.
Paranitrosodiazobenzolnitrat 557.
Paranucleïnsäuren 624.
Parfümerie 727.
Pasteurisirapparat 911.
Patronenhülse 464.
Pech, Stat. 540.
Pentanitrophenyläther 458.
Pentosanbestimmung 948.
Pentosaneverdaulichkeit 948.
Pentosen 838. 914.
Pepsinlösung 948.
Perchloratbestimmung 448.
Percussionszündung 467.
Pereirorinde 725.
Pergamentpapier 1031.
Perichlornaphtoldisulfosäure 589.
Perlmutterglas 733.
Persio, Stat. 540.
Persulfate 981.
Petroleum, Stat. 107.
Petroleumlampe 68.
Petroleum-Naphta 18.
Petroleumreinigung 20.
Petroleumreinigungspulver 42.
Petrolith 42.
Petrolsäuren 20.
Pfeffermünzöl 729.
Pfefferuntersuchung 945.
Pferdebohnen 949.
Pflanzen-Pepton 943.
Pflaumen 455.
Phelandren 728.
Phenantrophenazine 659.
Phenetidin 619.
Phenetidyloxamid 608.
Phenetolcarbamid 607.
Phenolchinaldine 615. 616.
Phenolchinoline 614.
Phenolgewinnung 601.
Phenollöslichmachen 601.
Phenollösungen 209.
Phenoxacet-amidophenolabkömmlinge 619.
Phenoxacetsäure 561.
Phenyläthyleurhodin 641.
Phenylamidoazobenzol 719.
Phenylamidonaphtolsulfosäure 590.
Phenylamidonaphtyltoluidin 587.
Phenylamidooxynaphtalinsulfosäure 588.
Phenylendiamindisulfosäure 571.
Phenylendiamine 557. 630. 643. 700.
Phenylglyoxylcarbonsäure 596.

Phenylmethylpyrazoloxyessigsäure-äthyläther 616.
Phenylrosindulin 639.
Philadelphiabraun 1105.
Philadelphiagelb 1105.
Phosphat 426. 475.
Phosphataufschliessung 478.
Phosphatlösung 426.
Phosphatminen 475.
Phosphin 651.
Phosphor, Stat. 538.
Phosphorausbringen 161.
Phosphorbestimmung 133. 134.
Phosphoritbergbau 475.
Phosphorsäurebestimmung 498.
Phosphorsäuregewinnung 476.
Photographie 422.
Photographiren 1041.
Photometerzimmer 83.
Phtaleïngruppe 670.
Phtalonsäure 596.
Phtalsäure-Rhodamine 663. 664.
Picen 553.
Pichmaschine 912.
Pikrinsäure, Stat. 540.
Pimelinsäure 617.
Pinen 728.
Pinol 728.
Piperazin 618.
Pitti 625.
Planrostfeuerungen 92.
Platinanoden 313.
Platinfarbe 273.
Plattenthürme 392. 1126.
Plattonin 749.
Plumbate 506.
Pneumoenteritis 937.
Pochwerksamalgamation 261.
Polarisation 832.
Polarisationsapparat 833.
Polyazofarbstoffe 676. 683. 691. 695. 711. 713. 718.
Polybleisäure 506.
Polysulfide 419.
Polysulfin 427.
Pombehefe 858.
Porosität 754.
Portlandcement 757. 759.
Portlandcementabbindezeit 769.
Portlandcementerhärtung 763.
Porzellanblumen 754.
Porzellanfabrikation 749.
Porzellanporosität 750.
Porzellanthone 745.
Potasche 419.
— Stat. 539.
Pressfutter 946.
Presshefe 869.
Presshefebeurtheilung 871.
Presshefeformmaschine 855.
Presshefeprüfung 870.
Presskohlen 7. 8.
Presstorfkoks 146.
Probeschmelzung 168.
Progressit 472.
Protocatechualdehydäthyläther 618.
Protocatechusäure 563.
Puddelofen 173.
Puddelroheisen 148. 152.
Puddelschlacke 160.
Pülpe 788.
Pulsometer 1138.
Pyrazolderivate 613.
Pyridinabkömmlinge 616.
Pyritrückstände 142.
Pyrogallolazofarbstoffe 721.
Pyroxylinmassen 1088.

Qualitätspuddeleisen 155.
Quarz 774.
Quebrachoholz 1092.
Quecksilbergruben 267.
Quecksilberkathode 329.
Quecksilbervorkommen 267.
Quecksilberwerthigkeit 329.
Quellfassung 523.
Quercetin 624. 626.

Raffinose 852.
Rahmansäuerung 934.
Raktapita 625.
Ramiestengel 953.
Rammelsberger Erze 242.
Rapskuchen 949.
Rasenbleiche 370.
Raseneisenstein 159. 160.
Rauchbeobachtung 95.
Rauchentwickelung 95.
Rauchgasbeschädigungen 454.
Rauchverbrennung 94.
Rauchverhütung 94. 95.
Reflector 68.
Refractometer 1056.
Regenerativlampen 68.
Regenerativofen 91.
Reinhefe 869. 874.
Reinhefearbeiten 922.
Reinheitsquotient 837.
Reinigungsmasse 48.
Reinzuchthefe 857. 922.
Reis, Stat. 952.
Reisfuttermehl 949.
Reisstärke 792.
Rendement 837.
Resedawurzelöl 728.
Reservagen 1021.

Resorcylsäure 716.
Retorten 46.
Retorten-Generatoröfen 46.
Retortenlademaschine 46.
Rhamnazin 625.
Rheinwasser 520.
Rhodamin 652.
Rhodaminfarbstoff 659.
Rhodamingruppe 650.
Rhodaminimide 658.
Rhodaminreihe 649.
Rhodanate 622.
Rhodansalze 552.
Rhodanverbindungen 551.
Rhodinol 727.
Ricinölsäureabkömmlinge 1064.
Ricinusöl 1066.
Riechstoffe 729.
Rieselrüben 800.
Ringofen 746.
Roburit 469.
Roburitfabrik 472.
Röstverfahren 953.
Röstvorrichtung 209. 1136.
Roggen, Stat. 951.
Rohanthracenreinigung 597.
Rohbenzol 554.
Roheisen, Stat. 276.
Roheisenaluminium 170.
Roheisenentschwefelung 173.
Roheisenerzeugung, Stat. 278.
Roheisenindustrie 148.
Roheisenmischer 173.
Roheisenproduction, Stat. 282.
Roheisenzusammensetzung 138.
Rohglycerin 1072.
Rohnickel 195.
Rohrsaftreinigung 850.
Rohrzuckerstatistik 853.
Rohzucker 836.
Rohzuckergraufärbung 823.
Rosanilinfarbstoffe 694.
Rosanilingruppe 632.
Rosanilinreihe 631.
Rosenöl 727.
Rosindulingruppe 638.
Rosmarinöl, Stat. 539.
Rostreiniger 93.
Rostschützend 1015.
Rostschutzanstrich 1271.
Rothsäure 578. 692.
Rubinglas 735.
Rübenanalysen 831. 832.
Rübenbau 798. 800.
Rübenknäuel 800.
Rübenkrankheiten 800.
Rübenmüdigkeit 801.
Rübensäfte 810. 833.
Rübensäftereinigung 808.
Rübenschnitzel 803.
Rübenschnitzelmesser 801.
Rübensyrup 826.
Rübenwachsthum 800.
Rübenzucker 798.
Rüböle 1048.
Rührbottich 896.
Russ, Stat. 540.

Saccharin 607.
Saccharomyce 855.
Saccharose 852. 889. 914.
Säftekochen 819.
Sägeblätterhärten 302.
Sämischleder 1096.
Sättigungskasten 407.
Säuredämpfe 455.
Säurefuchsin 945.
Säuregelb 945.
Safranine 654
Safraninfarbstoffe 713.
Saftfänger 817.
Saftfilter 806.
Saftreinigung 805. 809. 850.
Saftzuflussregler 806.
Sago, Stat. 952.
Sahara-Sand 774.
Saigerungserscheinungen 190.
Sakehefe 859.
Salicylaldehyd 619.
Salicylmilchsäure 624.
Salicylsäure 623.
— Stat. 539.
Salicylsäureacetylamidophenylester 612.
Salicylsäureamidophenylester 611. 612.
Salicylsäure in Wein 878.
Salinenwesen 411.
Salmiakgeist 404.
Salpetersäure 327. 424. 448. 449.
— Stat. 538.
Salpetersäureherstellung 451.
Salpetersäureregeneration 445.
Salpetrigsäure 454.
Salvatorbier 912.
Salz 411.
Salzentdeckungen 411
Salzgewinnung, Stat. 538.
Salzlösungen 346.
Salzreinigungsapparat 415.
Salzsäure 336.
— Stat. 538.
Salzsäurecondensation 432.
Salzsäurecondensationsthürme 432.
Salzsäureelektrolyse 337.
Salzsäureherstellung 432.
Salzvorkommen 415.

Salzwerk 416.
Sandfiltration 525.
Sandform 163.
Sandplattenfilter 525.
Sandstein 781.
Sarcinakrankheit 807.
Saturation 805.
Saturationssäfte 838.
Sauermaischverfahren 924.
Sauerstoff 370. 514.
Sauerstoffgewinnung 514. 515.
Saugepumpe 1130.
Schachtöfen 97. 264. 755.
Schachtofenbeschickung 233.
Schachtschmelzofen 213.
Schachttrockner 477. 1135.
Scharffeuerglasuren 752.
Scharmotte 745.
Schaumfilter 906.
Schaumgährung 870.
Schaumkrystallisation 819.
Schaumwein, Stat. 952.
Scheideschlamm 805. 838.
Scheideversuche 805.
Scheidung 805.
Scheuermaschine 965.
Schiefertheer 22.
Schiessbaumwolle 460.
Schiesspulver 431. 459.
— Stat. 540.
Schiesswollpulver 464.
Schizosaccharomyces 857.
Schlacke 476.
Schlackenschmelzen 143.
Schlämmvorrichtung 746.
Schlagwettergruben 8. 468.
Schlempeofengase 409.
Schleuder 812. 1130.
Schleuderapparat 820.
Schleudersyrup 821.
Schleudervorrichtung 527.
Schlichterei 966.
Schlichtern 966.
Schlichtmaschine 966.
Schmauchanflüge 750.
Schmelzcontrolproben 137.
Schmelzkegel 747.
Schmelzofen 163. 295.
Schmelzpunkte 513.
Schmiedeeisen 181.
Schmierfette 40.
Schmiermittel 502. 1045. 1124.
Schmieröle 1045. 1053.
Schmierölprüfungen 1047.
Schmieröluntersuchungen 1046.
Schmierseifesieden 1065.
Schnellfilter 524.
Schnellgerbung 385.
Schnitzelpresse 803.
Schnitzelsilo 805.
Schnitzeltrockenverfahren 804.
Schnitzeluntersuchung 838.
Schnitzelverwerthung 803.
Schornsteinaufsatz 93.
Schornsteingase 428.
Schreibpapiere 1037.
Schüttelhorden 1136.
Schüttelrost 92.
Schüttfeuerung 93.
Schuhwichse 1083.
Schuppenpanzerfarbe 273.
Schwarzbrot 787.
Schwarzfärben 270.
Schwarzkupfer 215.
Schwarzpulver 468.
Schweelöfen 61.
Schwefel, Stat. 276.
Schwefelaluminium 202.
Schwefelbestimmung 233. 392.
Schwefelchlorid 545.
Schwefelfett 1088.
Schwefelgewinnung 392.
Schwefelkalium, Stat. 539.
Schwefelkies 392.
Schwefelkohlenstoff 403.
— Stat. 538.
Schwefelkohlenstoffmaschine 530.
Schwefelmetalle 302.
Schwefelnickel 195.
Schwefelproduction, Stat. 541.
Schwefelsäure, Stat. 276. 538.
Schwefelsäureconcentration 299.
Schwefelsäureconcentrationsapparat 394.
Schwefelsäurefabrikation 392. 393.
Schwefelsäuregehaltsbestimmung 403.
Schwefelsäureindustrie 402.
Schwefelsäurekammer 395. 429.
Schwefelsilber 254.
Schwefelwasserstoffbildung 522.
Schweinefett 945.
Schweisseisen 165. 193.
Schweisspulver 183.
Schwemmsteinindustrie 779.
Schwindelseife 1066.
Scrubber 47.
Scrubbereinlagen 47.
Secundär-Elemente 391.
Securit 456. 469.
Seeseide 955.
Seide 634. 635. 660. 720.
Seidefärben 985.
Seidefärbungen 984.
Seide, künstliche 955.
Seidenwolle 967.
Seidetrockenfärben 1024.

Seife 1064.
— Stat. 540.
Seifeherstellung 1064.
Seife mit Wasser 1066.
Seifenextract 1066.
Seifenfabrik 1066.
Seifenlösung 1067.
Seifenunterlauge 1072.
Seifepressen 1065.
Selbstentzündung 7. 33. 1045.
Selbstreinigung 529. 1121.
Sesamkuchen 949.
Sicherheitsöl 26.
Sicherheitssprengstoffe 464. 469.
Sicherheitszünder 465.
Siebtrommel 1027.
Silber, Stat. 276.
Silberbleischmelzerei 242.
Silberelektrolyse 303.
Silbererze 250.
Silberhütte 250.
Silberlegirungen 335.
Silberprobe 254.
Silberraffinirung 330.
Silberscheidung 331.
Silberspiegel 739.
Silberverbindung 624.
Silbervertheilung 252.
Silbervitriol 211.
Silicate 509.
Siliciumbestimmung 132. 139.
Skopoleïn 613.
Soda 416.
— Stat. 539.
Soda-Industrie 536.
Sodaproduction 430.
Sodarückstände 429.
Sodawasser 529.
Sohlleder 1096.
Solaröl 54. 69.
Somatose 937.
Soolquelle 414.
Sophora 725.
Sorbit 185.
Specköl 1055.
Speisefette 943.
Speisesyrupe 825.
Spiegeleisen 152.
Spiegelglas 742.
Spirituosen 924.
Spiritus 921.
— Stat. 952.
Spiritusglühlicht 69.
Spiritusproduction, Stat. 930.
Spiritusrectifikationsapparate 924.
Spiritusreinigung 924.
Spiritusstatistik 926.
Spongien 448.
Sprengarbeit 468.
Sprengmittel 458.
— Stat. 540.
Sprengstoffe, Stat. 540.
Sprengstoffherstellung 456.
Spurstein 211.
Stachelbeeren 878.
Stärke 795.
Stärkeabbau 796.
Stärkefabrikation 794.
Stärkekleister 797.
Stärkekörner 951.
Stärkeschlämmrinne 787.
Stärketrocknen 793.
Stärkezersetzung 796.
Stärkezucker 795. 798. 873.
— Stat. 952.
Stahl 112.
Stahlanalyse 185.
Stahlguss 164. 166.
Stahlhärten 183.
Stahlkohlenstoff 186.
Stahlnadeln 270.
Stahlplattenhärten 301.
Stahluntersuchungsverfahren 119.
Statistik 103. 276. 538. 840. 916. 926. 951.
Staubbestimmungen 100.
Stearinindustrie 1062.
Steine 780.
Steingutglasur 752.
Steingutglasurfritte 751.
Steinkohle 7.
— Stat. 276.
Steinkohlenasche 7.
Steinkohlenbergbau 7. 102.
Steinkohlenpresssteinfabrik 8.
Steinkohlentheerbasen 554.
Steinkohlentheeröle, Stat. 540.
Steinsalz 414.
— Stat. 538.
Steinsalzlösen 414.
Steinzeug 753.
Stempelfarben 1082.
Sterilisirvorrichtung 932.
Stickstoffbestimmung 947.
Stiefelwichse 1083.
Stochrost 92.
Stöchiometrie 535.
Stoffmühle 1027.
Strangseide 998.
Streichzündhölzchen 101.
Strontian 839.
Strontianpräparate, Stat. 539.
Strontianrückstände 502.
Strychnin 725.
Stückfarbmaschine 973.
Sudhausausbeuten 902.

Sudmaischen 819.
Sudwerk 899.
Süssmaischverfahren 923.
Süssweine 873
Sulfanilsäure 703.
Sulfatöfen 429.
Sulfitcellulose 1027.
Sulfitcellulosefabriken 1029.
Sulfitlaugen 1027.
Sulfitzellstoff 1028.
Sumach 1092.
Superoxydelektroden 289.
Superphosphat 477. 479. 537.
Superphosphatherstellung 478.
Superphosphatzurückgehen 481.
Suppenconserven 940.
Sylvinit 497.
Syrupabscheidung 821.

Tabellen 534.
Tafelglas 742.
Tafelsyrupe 851.
Talgschmelzapparat 1042.
Takakoji 909.
Tannin 660. 1092.
Tanninbestimmung 1106.
Teigverarbeitung 783.
Tellercondensationsapparat 1061.
Tellurbestimmung 232.
Temperaturen 532. 747.
Temperprocess 183.
Tennenmälzerei 880.
Terephtaloylbenzoësäure 597.
Terpenalkohole 726. 727.
Terpenreihe 729.
Terpentin, Stat. 540.
Terpentinöluntersuchung 1086.
Terpentinseife 1065.
Terpineol 729.
Terpinylacetat 727.
Terpinylformiat 727.
Tetraäthylphtalsäurerhodamin 657.
Tetraamidodiphenylparazophenylen 641.
Tetramethyldiamidobenzhydrol 631. 632. 654. 660.
Tetramethyldiamidobenzophenon 651.
Tetramethyldiamidodiphenylmethan 567.
Tetramethyldiamidotriphenylmethan-o-oxycarbonsäure 633.
Tetramethylphenylendiamin 717.
Tetranitroanthrachryson 669.
Tetrazodianisol 596. 677.
Tetrazodiphenoläther 691.
Tetrazodiphenyl 569. 674. 677.
Tetrazodiphenyldiäthylamid 558.
Tetrazoditolyl 674.
Tetrazomonoamidoverbindungen 558.
Tetrazosalze 677.
Tetrazoverbindungen 679.
Textilseife 1066.
Thebaïn 725.
Theer, Stat. 540.
Theererzeugung 63.
Theerfarbstoffbeständigkeit 722.
Theergewinnung 91.
Theerkuhlen 15.
Theerschwelerei 45.
Theervergasung 50.
Theobromin 725.
Thermoelektricität 285.
Thermometerglas 733.
Thermosäule 285.
Thiazinfarbstoffe 646. 647.
Thierblut 599.
Thierhäutefärben 1093.
Thiobase 575. 645. 649.
Thiobiazolderivate 622.
Thiocatechine 648.
Thioessigsäure 546.
Thiole 602.
Thioninfarbstoffe 721.
Thiophen 554.
Thiotoluidinderivate 679.
Thivierroth 751.
Thomasflusseisen 141.
Thomasschlacke 482.
Thomasschlackeaufschliessen 483.
Thomasschlackemahlen 482.
Thomasschlackewirkungswerth 488.
Thomas-Stahlschienen 275.
Thonerde, Stat. 539.
Thonerdeherstellung 503.
Thonflussmittel 745.
Thonkühlschlange 1139.
Thonscherben 745.
Thonwaaren 745. 746.
Thonwaarenofenanlage 746.
Thonwalzwerk 746.
Thujon 728.
Tiegelerhitzen 293.
Tiegelflusseisen 141.
Tiegelstahl 186.
Tinte 1089.
Titaneisen-Legirung 201.
Titangläser 270.
Titanherstellung 200.
Titansäure 134.
Titanstickstoffverbindung 200.
Toiletteseife 1065.
Toluidinsulfosäure 568.
Toluolsulfoprotocatechualdehyd 603.
Toluolsulfovanilin 603.
Toluylbenzoësäure 597.
Toluylendiaminsulfosäure 719

Toluylsäure 594.
Tolylhydroxylamin 575.
Torfentwässern 5.
Torfproben 5.
Torfmasse 5.
Torfschneidemaschine 5.
Torftrockenvorrichtung 1135.
Torftrocknen 5.
Torfverkohlen 8.
Traubenvergährung 876.
Trennungsschleuder 820.
Treppenrost 192.
Tribleisäure 507.
Tribromphenol-Wismuth 623.
Tricalciumphosphat 425.
Trichlormethylschwefelchlorid 545.
Trihydroxymethylanthrachinon 625.
Trimethyldiamidotriphenyltolylmethanmonosulfosäure 570.
Trinitranilin 458.
Trinitrobenzoësäure 456.
Trinitrobenzol 456.
Trinkwasser 525.
Trioxyalizarinblau 666.
Trioxynaphtalinsulfosäure 581.
Triphenylmethanfarbstoffe 633. 652.
Triphenylmethanreihe 570. 652.
Trisazofarbstoffe 675. 684. 713.
Trockenanlage 1134.
Trockenapparat 978. 1131.
Trockenmaschine 1136.
Trockenrahmen 1137.
Trockenthurm 1136.
Trockenvorrichtung 1131. 1132.
Trommeltrockner 1132.
Tropäolin 945.
Tuchroth 1006.
Türkischrothätzfarben 1020.
Türkischrothfärberei 1012.
Tuffsteinabfälle 780.
Tumenol 553. 602.

Ueberchlorsäure 410.
Ueberschwefelsäure 367.
Ultramarin, Stat. 540.
Unfallverhütungsmittel 536.
Ungarweine 874.
Uniformtuche 1009.
Untergährung 906.
Untersuchungsverfahren:
— Abrastol 945.
— Algarobilla 1092.
— Alizarin auf Baumwolle 1013.
— Alkalicyanide 553.
— Alkalimetrie 428.
— Alkaloide 725.
— Alkohol im Wein 877.
— Ammonit 471.
Untersuchungsverfahren:
— Ammoniumphosphomolybdat 498.
— Anthracen 598.
— Arabinose 835.
— Arsen in Eisen 134. 185.
— Asphalt 89.
— Baumwollsaatmehl 947.
— Benzol 554.
— Bessemerstahl 136.
— Bier 901. 907. 912. 914.
— Bleibestimmung 250.
— Bleiunterscuhung 252.
— Brennöl 39.
— Brom 448.
— Brot 785. 787.
— Butter 935.
— Carbonit 471.
— Carmin 629.
— Cement 759. 772. 776.
— Cementwärme 767.
— Ceresin 40.
— Chlorate 447.
— Chlorkalium 495.
— Chlorkalk 448.
— Chloroform 545.
— Chrombestimmung 202.
— Conservirungssalz 939.
— Cyankalium 533.
— Dahmenit 471.
— Degras 1107.
— Düngemittel 483. 489. 500.
— Dynamit 471.
— Dynamitglycerin 462.
— Eichenholzextract 1090.
— Eis 531.
— Eisen 109. 121. 135. 141. 169.
— Eisen, mikrographisch 185. 192.
— Eisenerz 135. 137. 138. 143.
— Eisen-Sauerstoff 191.
— Eisenschmelzproben 137.
— Erdöl 24. 28. 39. 42.
— Erdölbenzin 554.
— Erdölrückstände 40.
— Erdpech 39.
— Erdwachs 39.
— Erze 511.
— Extracte 725.
— Ferrowolfram 202.
— Fett-Bromzahl 1056.
— Fett-Jodzahl 1056.
— Fichtenrinde 1092.
— Firniss 1084.
— Fleisch 937.
— Fleischextract 937. 940.
— Fluor im Bier 915.
— Fluor im Wein 878.
— Flusseisen 140.
— Formaldehyd 601.

Untersuchungsverfahren:
— Fruktose 835.
— Furfurol 948.
— Fuselöl 926.
— Futtermittel 947. 948.
— Futterverdaulichkeit 948.
— Galaktose 835.
— Gase 1125.
— Gerbebrühen 1105.
— Gerbmittel 1090. 1092. 1107.
— Gerbsäure 547.
— Gerbstoff 1107.
— Gerste 911.
— Giessereiroheisen 156. 168.
— Glutin im Bier 915.
— Glycerin 462. 1075.
— Glycerin im Wein 876.
— Gold im Kupfer 233.
— Goldlegirung 274.
— Goldprobe 263.
— Gravimeter 839.
— Guajacol 603.
— Guano 500.
— Gummi 1089.
— Gusseisen 134. 141.
— Gussstahl 140.
— Hafermehl 785.
— Hefe 870.
— Heidelbeerfarbstoff 878.
— Hochofenschlacke 152. 161.
— Holzkohleneisen 136.
— Holzkohlenroheisen 169.
— Honig 945.
— Hopfen 893.
— Hydrostin 724.
— Indigo 629.
— Invertzucker 834.
— Jodlösungen 448.
— Käse 936.
— Kaffee 941.
— Kalirohsalze 497.
— Kalisalze 410. 495. 501.
— Kaliumchlorat 447.
— Kaliumchlorid 495.
— Kaliumsulfat 496.
— Kalk 779.
— Kalkstein 839.
— Kermesbeeren 878.
— Kieserit 497.
— Kirschwasser 926.
— Knochenkohle 839.
— Knochenmehl 500.
— Kobalt 197.
— Kohlen 7.
— Kohlensäure 514.
— Kohlenstoff im Eisen 109. 113. 130. 183.
— Kohlenstoff im Stahl 112. 183. 186.

Untersuchungsverfahren:
— Kohlenstoff im Wolframstahl 116.
— Kornwürze 926.
— Kreosot 603.
— Kresol 603.
— Kupfer 232.
— Laktose 835.
— Leder 1099.
— Lederfett 1055.
— Leim 1117.
— Leimbestimmung 939.
— Leinöl 1084.
— Leuchtgas 78.
— Lichtmessung 83.
— Löschpapier 1041.
— Magnesiumsulfat 497.
— Maischen 887. 907.
— Maltose 835.
— Malz 881. 890. 915.
— Martinflusseisen 141.
— Martinstahl 186.
— Mehl 784.
— Messing 511.
— Metalle im Oel 1055.
— Milch 932.
— Militärtuche 1010.
— Mineralöle 40.
— Mineralschmieröl 1048. 1057.
— Monazit 512.
— Morphium 724.
— Mutterkorn 785.
— Myrobalanen 1092.
— Nickel 197.
— Nitratstickstoff 501.
— Nitrylchlorid 439.
— Oelfarben 1084.
— Oelprüfung 1055. 1057.
— Opium 724.
— Palmöl 1044.
— Papier 1040.
— Paprika 946.
— Paraffin 40.
— Pentosane 948.
— Pentosen 838.
— Pentosen in Futtermitteln 948.
— Peptone 938.
— Perchlorat 447. 448.
— Peruguano 500.
— Pfeffer 945.
— Phosphate 483.
— Phosphor im Eisen 125. 133.
— Phosphorite 500.
— Phosphorsäure 483. 488. 490. 498.
— Polarisation 835.
— Portlandcement 759. 772.
— Presshefe 870.
— Puddelroheisen 148. 152.

Untersuchungsverfahren:
— Quebrachoholz 1092.
— Refractometer 1056.
— Roburit 471.
— Roheisen 119. 138.
— Rohzucker 836.
— Rübenproben 831.
— Rüböl 1048.
— Saccharin 607.
— Saccharose 914.
— Sämischleder 1099.
— Salicylsäure im Wein 878.
— Salvatorbier 912.
— Sauerstoff im Eisen 191.
— Scheideschlamm 838.
— Schlacke 148. 151. 157.
— Schlacken 484. 488. 493.
— Schmelzpunkte 513.
— Schmieröl 1046. 1053. 1057.
— Schnitzel 838.
— Schwarzbrot 787.
— Schwefel im Eisen 125.
— Schwefel im Kupfer 232.
— Schwefelbestimmung im Erdöl 42.
— Schwefelkies 392.
— Schwefelsäure 403.
— Schwefligsäure im Wein 878.
— Schweinefett 945.
— Securit 471.
— Seide 959.
— Silber im Blei 252.
— Silber im Kupfer 233.
— Silberprobe 254.
— Silicium im Eisen 132. 139.
— Somatose 937.
— Specköl 1055.
— Spiegeleisen 116. 152.
— Spiritus 926.
— Sprengstoffe 473.
— Stahl 112. 116. 135. 190.
— Stahl, mikrographisch 185. 192.
— Staub 100.
— Steinkohlen 7.
— Stickstoffbestimmung 500.
— Stickstoff im Futtermittel 947.
— Strontian 839.
— Strontianhydrat 502.
— Superphosphat 483. 490.
— Suppenconserven 940.
— Tannin 1106.
— Tellur im Kupfer 232.
— Thierdünger 501.
— Thomasmehl 484. 488. 493.
— Thomasroheisen 149.
— Tiegelstahl 186.
— Torf 5.
— Ueberchlorsäure 410.
— Uran 511.

Untersuchungsverfahren:
— Wärmemessung 747.
— Walfischthran 1055.
— Wasser 521.
— Wein 876.
— Weinglycerin 876.
— Weissblech 511.
— Weizenmehl 785.
— Westfalit 471.
— Wolframbestimmung 202.
— Wolframstahl 116.
— Wollfett 1059.
— Würze 887. 907. 914.
— Yttrium 512.
— Zinkbestimmung 267.
— Zinkerze 226.
— Zinkkupfer 274.
— Zinkuntersuchung 311.
— Zinkverbindungen 511.
— Zinn 511.
— Zucker 834. 836.
— Zucker im Leder 1112.
— Zucker im Wein 875. 877.
— Zuckerrüben 831. 838.
Unterwindfeuerung 97.
Uranbestimmung 511.

Vacuumkochapparat 816.
Vacuumtrockner 1133.
Vallonen 1092.
Valonea 1092.
Vanilin 604.
Vanilinäther 604.
Vanilindarstellung 603. 604.
Vanilinhomologe 603.
Vanilinmandeläthersäure 605.
Vanille 946.
Vaselinfabrikation 44.
Vellosine 725.
Velvetfärberei 1024.
Ventilago Madraspatana 625.
Verblendplatte 781.
Verbrennung 78.
Verbundrohre 782.
Verdampfapparate 814. 817.
Verdampfverfahren 814.
Verdauung 948.
Versorgungsfähigkeit 1048.
Verkohlungsofen 8.
Vermälzen 880.
Verschmauchen 746.
Verseifungszahlen 1057.
Versteinerungsölfarbe 273.
Verzinken 268.
Verzinkung 275.
Verzinnen 268.
Vigoureux-Druck 1021.
Vitriol, Stat. 276.

Waarenkunde 950.
Wachholderöl, Stat. 539.
Wachsbildung 1031.
Wachsleinwand 976.
Wachssurrogat 1058.
Wachszündhölzchenfabrikation 44.
Wärmeaustauschvorrichtung 530.
Wärmeentwickelung 767.
Wärmeregler 99.
Wärmeschutzmasse 1082.
Wärmespeicher 89. 92.
Wärmestrahlung 74. 76.
Wärmeverluste 817.
Wäschestück 965.
Waldbestand, Stat. 103.
Waldschäden 275.
Walfischthran 1055.
Walkgelb 1005.
Walkmaschine 965.
Walkorange 1005.
Walkroth 1006.
Walzenmangel 975.
Walzkathoden 333.
Wandmalerei 1080.
Wannenöfen 736.
Warmluftzuführung 94.
Warmwasserheizungsanlage 100.
Waschapparat 880.
Waschen 977.
Waschflasche 1140.
Waschmaschine 965.
Waschmittel 965.
Wasserbesatz 468.
Wasserbestimmung 498.
Wasserblau 945.
Wasserdicht 966.
Wasserdichtmachen 966. 968. 985.
Wasser, eisenhaltiges 904.
Wasserfachtechniker 102.
Wassergas 52. 71.
Wassergasbetrieb 54.
Wassergaserzeugung 86.
Wassergewinnung 521.
Wasserglas, Stat. 539.
Wasserheizvorrichtung 300.
Wasserreinigung 383. 384. 524. 526.
Wasserreinigungsvorrichtung 527.
Wasserstaubfeuerungen 94.
Wassersterilisirapparat 526.
Wasserstoff 370. 518.
Wasserstoffsuperoxyd 518. 964.
Wasserversorgung 522.
Wasserversorgungsanlage 520.
Wasserwerke 522. 523.
Wasserzersetzung 91.
Wechselfeuerungen 94.
Wechselstrom 289.
Weichguss 163.
Weichwachs 1082.
Weidenrinde 1092.
Wein, Stat. 952.
Weinaltern 876.
Weinanalysen 877.
Weinernte 878.
Weingährung 873. 874.
Weinglyceringehalt 876.
Weingummi 877.
Weinhefen 855. 857.
Weinschwefligsäure 877.
Weinsteinsäure, Stat. 538.
Weinzuckerbestimmung 877.
Weinzuckern 879.
Weissblechabfälle 268. 333.
Weissblechanalyse 511.
Weissgerberdegras 1098.
Weizen, Stat. 951.
Weizenmehl 785.
Weizenstärkefabrikation 788.
Werkblei 251.
Werkbleibarren 252.
Werkbleientsilberung 251.
Werkzeugstahl 184.
Westfalit 470.
Wetterdynamit 468.
Whisky-Bereitung 922.
Wiesenheu 949.
Winderhitzer 146.
Wismuthoxyjodidgallat 623.
Wohnungbeheizung 100.
Wolfram 201.
Wolframatomgewicht 202.
Wolframbestimmung 202.
Wolle 422. 633. 634. 635. 637. 646. 650. 660. 664. 671. 673. 679. 682. 694. 697. 703. 720.
Wollebeizen 995.
Wollebleichen 964.
Wolledisazofarbstoffe 707.
Wolledrucken 646.
Wollefärben 979. 985. 1006.
Wolle, indigogeblaute 984.
Wollentfettung 954.
Wollereinigung 955.
Wolleschwarzfärben 591.
Wollfärberei 996.
Wollfarbstoffe 655. 673. 678. 690. 710. 979.
Wollfettreinigung 1057.
Wollfettuntersuchung 1059.
Wootzstahl 139.
Würzebestandtheile 907.
Würzekochen 887. 904.
Würzekühlen 896.
Würzekühlung 906.
Würzezuckerbestimmung 914.
Wundbehandlung 623.

Ylang-Ylang 729.
Yttrium 512.

Zähflüssigkeit 1057.
Zanellaappretur 967.
Zellstoff 1027. 1028.
Zellstoffbleichen 1033.
Zephirgarn 968.
Zerkleinerungsrohr 921.
Zerkleinerungsvorrichtuug 825.
Zersetzungsapparat 347.
Zerstäuben 1127.
Zeugdruck 641. 987. 1018.
Zeugdruckfarben 987.
Zeugdruckmaschine 977.
Ziegelfabrikate 750.
Zink, Stat. 276.
Zinkanhydrid 508.
Zinkbaryt 508.
Zinkbestimmung 266.
Zinkbleisulfide 266.
Zinkdämpfen 264.
Zinkel, ektrolytisch 308.
Zinkentsilberung 252.
Zinkentsilberungsblei 395.
Zinkerze 264.
Zinkgewinnung 266. 306. 308.
— elektrolytisch 319.
Zinkgrau, Stat. 540.
Zinkhütten 263.
Zinkkupferlegirungen 274.
Zinkraffination 314.
Zinksalzreinigung 307.
Zinkschaum 245.
Zinkschwamm 317.
Zinksulfatlösung 306.
Zinkverbindungen 511.
Zinkvitriol, Stat. 539.
Zinkweiss, Stat. 540.
Zinn, Stat. 276.
Zinnerze 199.
Zinnerzlagerstätten 267.
Zinnober 509.
— Stat. 540.
Zinnpräparate, Stat. 539.
Zinntetrachlorid 511.
Zinnwiedergewinnung 268.
Zuckerabscheidung 821.
Zuckerarten 950.
Zuckerasche 839.
Zuckerbestimmung 834. 1107.
Zuckerbildung 909.
Zuckerbleichung 367.
Zuckerfabriken 817. 1021.
Zuckerfärben 945.
Zuckerfärbung 823. 837.
Zuckergewinnung 819.
— Stat. 840.
Zuckerinversion 795.
Zuckerkrystalle 820.
Zuckerkrystallisation 819.
Zuckerlösungsklärung 833.
Zuckerplatten 825.
Zuckerraffiniren 823.
Zuckerreinigung 809. 823.
Zuckerrohr 850.
Zuckerrohrsaft 850.
Zuckerrübe 798. 801.
Zuckerrübenbezahlung 801.
Zuckerrübencolloidwasser 833.
Zuckerrübendüngung 800.
Zuckerrübennährstoffverbrauch 800.
Zuckersäftereinigung 388.
Zuckersaft 802.
Zuckerverluste 824. 835.
Zündband 102.
Zünder 467.
Zündhölzer 101.
— Stat. 540.
Zündholzschachteln 102.
Zündhütchen 466.
— Stat. 540.
Zündmasse 101. 463.
Zündmittel 101.
Zündschnur 465.
Zündvorrichtung 68.
Zugregler 93. 99.
Zusatzkohlen 61.

Verzeichniss der Deutschen Reichspatente.

D. R. P.	Seite
72 396	1137
72 747	86
73 314	1137
74 561	86
74 987	366
75 071	663
75 267	47
75 296	577
75 432	688
75 441	1139
75 490	663
75 562	46
75 626	69
75 739	89
76 146	1136
76 449	1136
76 473	736
76 545	1130
76 715	1136
76 791	624
76 931	656
76 959	47
76 975	334
77 124	526
77 143	1042
77 175	93
77 179	979
77 262	300
77 281	7
77 350	86
77 354	613
77 379	46
77 380	51
77 382	88
77 384	69
77 451	101
77 452	720
77 459	93
77 466	94
77 493	163
77 500	91
77 523	51
77 529	86
77 530	50
77 538	47
77 552	979
77 683	173
77 689	93
77 694	94
77 695	94
77 696	270
77 699	184
77 718	1137
77 728	737
77 758	1134
77 770	1136
77 784	94
77 789	737
77 792	737
77 797	92
77 800	67
77 816	67
77 817	68
77 823	68
77 824	946
77 831	1057
77 836	68
77 837	67
77 839	67
77 844	93
77 845	97
77 848	68
77 852	1135
77 854	92
77 861	69
77 882	209
77 889	99
77 890	32
77 892	873
77 894	99
77 899	100
77 901	738
77 902	99
77 905	270
77 905	271
77 907	343
77 925	368
77 932	1136
77 938	1136
77 973	1134
77 988	880
78 001	342
78 006	569
78 055	1093
78 105	50
78 132	270
78 134	526
78 142	809
78 146	370
78 150	67
78 157	99
78 162	645
78 194	746
78 196	99
78 197	97
78 200	99
78 213	68
78 221	99
78 237	293
78 259	99
78 260	99
78 261	99
78 263	97
78 265	97
78 275	99
78 303	954
78 306	1027
78 307	825
78 312	8
78 321	746
78 342	67
78 344	268
78 348	433
78 402	101
78 408	1027
78 409	985

D. R. P.	Seite
78 443	815
78 444	94
78 446	415
78 452	86
78 457	50
78 471	69
78 475	93
78 476	527
78 477	986
78 505	802
78 509	100
78 510	801
78 514	855
78 517	100
78 519	97
78 524	69
78 530	92
78 539	346
78 543	976
78 552	981
78 559	820
78 563	8
78 564	303
78 566	530
78 569	576
78 571	911
78 587	96
78 598	801
78 603	594
78 608	94
78 612	1125
78 616	482
78 618	987
78 622	974
78 624	801
78 629	812
78 631	921
78 639	508
78 640	11
78 642	979
78 643	33
78 645	1086
78 653	820
78 657	806
78 671	986
78 672	1127
78 674	97
78 678	1059
78 679	458
78 685	97
78 686	99
78 687	100
78 690	99
78 692	1123
78 706	250
78 709	806
78 711	99
78 726	101
78 727	99
78 732	344
78 735	99
78 738	737
78 745	971
78 749	1126
78 751	1064
78 756	906
78 766	383
78 767	502
78 768	781
78 780	97
78 781	906
78 783	97
78 794	985
78 803	974
78 805	814
78 810	184
78 811	99
78 824	97
78 828	92
78 829	371
78 834	571
78 835	602
78 839	369, 384
78 847	781
78 848	86
78 851	181
78 854	577
78 855	1093
78 860	815
78 861	597
78 866	68
78 867	781
78 871	94
78 874	571, 573, 983
78 877	692
78 879	609
78 882	613
78 889	623
78 893	942
78 896	250, 334
78 898	47
78 899	270
78 903	622
78 906	338
78 910	612
78 911	747
78 918	1031
78 924	564
78 927	11
78 928	979
78 929	100
78 937	692
78 940	67
78 952	738
78 966	1027
78 967	982
78 972	831
78 975	93
78 978	99
78 991	69
78 993	100
79 004	69
79 005	482
79 014	588
79 015	93
79 028	594
79 029	677
79 030	678
79 038	965
79 044	530
79 047	1137
79 050	891
79 052	880
79 054	578
79 055	589
79 061	954
79 064	47
79 071	93
79 082	691
79 083	93
79 085	972
79 086	613
79 087	616
79 088	873
79 092	526
79 093	694
79 097	850
79 098	611
79 099	608
79 102	972
79 103	985
79 106	1027
79 110	1084
79 120	568
79 122	661
79 123	953
79 125	816
79 128	529
79 131	1058
79 132	595
79 134	1131
79 137	783
79 149	93
79 156	1114
79 157	97
79 159	924
79 163	526

D. R. P.	Seite
79 165	694
79 166	694
79 168	649
79 171	706
79 172	721
79 173	614, 615
79 174	611
79 184	8
79 189	696
79 192	79
79 199	70
79 206	670
79 207	671
79 208	983
79 214	671
79 217	881
79 221	416
79 222	93
79 236	525
79 237	306
79 239	69
79 241	645
79 245	1133
79 248	93
79 249	67
79 250	567
79 256	737
79 258	344
79 263	634
79 266	896
79 311	514
79 313	894
79 314	456
79 316	67
79 318	821
79 320	656
79 323	894
79 327	681
79 333	97
79 334	69
79 336	880
79 340	746
79 341	943
79 342	880
79 343	880
79 344	820, 825
79 346	803
79 347	803
79 366	92
79 367	783
79 370	975
79 385	615
79 387	819
79 390	660
79 400	1117
79 402	736
79 404	746
79 406	378
79 407	514
79 408	93
79 409	628
79 410	641
79 414	67
79 415	256
79 417	269
79 425	672
79 429	182
79 435	326
79 440	781
79 441	972
79 445	68
79 447	334
79 448	268
79 454	506
79 462	96
79 471	707
79 474	924
79 477	456
79 486	527
79 493	1126
79 496	530
79 505	554
79 508	965
79 513	977
79 514	601
79 517	93
79 523	163
79 526	93
79 529	1123
79 531	973
79 538	807
79 539	640
79 540	640
79 544	91
79 546	92
79 555	101
79 562	466
79 563	695
79 564	638
79 566	579
79 570	659
79 571	719
79 572	384
79 576	68
79 577	595
79 581	896
79 583	690
79 585	634
79 586	68
79 590	746
79 593	1094
79 597	975
79 606	79
79 614	807
79 644	707
79 645	450
79 647	93
79 648	96
79 658	347
79 669	424
79 673	663
79 680	669
79 691	1082
79 693	597
79 703	637
79 705	783
79 706	392
79 717	264
79 718	607
79 723	880
79 727	558
79 729	1027
79 731	555
79 758	93
79 763	908
79 764	333
79 766	943
79 768	668
79 774	911
79 780	672
79 781	202
79 784	1064
79 785	880
79 795	93
79 797	93
79 798	5
79 801	983
79 803	70
79 804	271
79 810	880
79 812	823
79 814	619
79 815	655
79 816	982
79 822	525
79 836	92
79 839	720
79 853	67
79 856	649
79 857	569, 618
79 858	691
79 861	596
79 863	616
79 864	613
79 865	376
79 867	93
79 868	620
79 869	746

D. R. P.	Seite
79 870	613
79 871	615
79 874	965
79 877	635
79 878	530
79 880	965
79 885	729
79 897	268
79 901	896
79 903	69
79 905	303
79 910	681
79 922	737
79 926	599
79 928	738
79 932	946
79 933	946
79 937	954
79 950	1064
79 952	707
79 954	639
79 956	1059
79 960	640
79 962	936
79 968	975
79 972	641
79 973	978
79 974	931
79 983	642
79 988	746
79 994	67
79 995	880
79 996	966
79 998	183
80 000	977
80 001	68
80 002	942
80 003	682
80 007	727
80 013	801
80 014	5
80 023	953
80 024	1123
80 032	307
80 036	626
80 041	213
80 044	615
80 059	93
80 062	780
80 063	503
80 065	659
80 067	69
80 070	672
80 076	530
80 082	530
80 090	97
80 095	674
80 097	68
80 101	100
80 104	941
80 107	271 736
80 109	99
80 111	99
80 118	726
80 137	1075
80 142	92
80 143	783
80 145	10
80 146	1123
80 153	663
80 158	606
80 165	559
80 185	421
80 186	97
80 194	746
80 195	605
80 203	814
80 212	339
80 213	823
80 214	824
80 215	824
80 216	620
80 220	526
80 221	92
80 223	575 649
80 225	333
80 230	975
80 231	1031
80 233	971
80 234	678
80 237	100
80 246	93
80 260	601
80 262	780
80 263	572 679
80 267	943
80 275	174
80 277	96
80 278	142
80 282	644
80 285	737
80 286	855
80 289	921
80 295	100
80 300	341
80 305	788
80 310	100
80 311	954
80 315	581
80 322	94
80 323	557
80 326	781
80 332	746
80 333	1093
80 340	177
80 341	738
80 343	746
80 344	737
80 353	477
80 374	1080
80 382	102
80 386	69
80 387	67
80 389	505
80 390	422
80 392	805
80 393	99
80 395	356
80 396	184
80 398	346
80 399	623
80 407	597
80 408	808
80 409	980
80 410	892
80 412	821
80 414	102
80 417	590
80 420	288
80 421	673
80 422	102
80 426	1123
80 428	69
80 429	68
80 433	96
80 434	720
80 437	1086
80 439	68
80 440	68
80 443	92
80 451	932
80 454	344
80 462	294
80 463	1128
80 464	581
80 466	729
80 467	195
80 483	300
80 487	100
80 489	100
80 490	921
80 491	271
80 494	1117
80 497	96
80 498	603
80 499	807
80 501	615
80 502	93

D. R. P.	Seite
80 503	101
80 508	271
80 510	654
80 520	576
	620
80 522	100
80 523	99
80 529	746
80 532	657
80 537	1117
80 538	1128
80 558	93
80 568	621
80 570	96
80 600	249
80 601	92
80 609	92
80 615	482
80 617	352
80 623	394
80 624	8
80 625	691
80 626	691
80 636	1061
80 640	102
80 646	530
80 647	109
80 650	781
80 652	677
80 654	931
80 655	755
80 656	69
80 657	508
80 663	352
80 664	79
80 667	582
80 668	582
80 669	632
80 689	92
80 694	823
80 701	965
80 710	1127
80 711	726
80 713	607
80 721	99
80 723	783
80 726	825
80 733	911
80 735	350
80 736	783
80 737	716
80 739	616
80 740	335
80 741	583
80 744	654
80 747	561
80 751	507
80 756	1094
80 757	1093
80 758	636
80 759	92
80 761	92
80 765	1127
80 767	69
80 768	622
80 776	1088
80 777	650
80 778	697
80 779	367
80 787	99
80 788	97
80 790	979
80 791	92
80 794	93
80 795	854
80 810	1117
80 812	1042
80 814	1024
80 816	691
80 817	561
80 820	8
80 831	460
80 839	912
80 843	608
80 844	806
80 845	100
80 848	69
80 849	911
80 851	709
80 852	801
80 853	584
80 878	585
80 881	931
80 883	783
80 886	93
80 888	592
80 889	591
80 892	921
80 901	936
80 903	505
80 908	20
80 911	801
80 912	711
80 922	787
80 926	68
80 929	418
80 935	1042
80 937	941
80 944	203
80 946	368
80 950	633
80 953	530
80 955	530
80 958	92
80 971	1136
80 972	46
80 973	679
80 976	946
80 977	566
80 978	371
80 982	660
80 986	617
81 006	67
81 008	1080
81 035	891
81 036	697
81 038	1080
81 039	677
81 042	650
81 047	100
81 048	635
81 056	650
81 057	97
81 063	93
81 068	564
81 069	302
81 070	965
81 071	618
81 080	289
81 093	208
81 096	737
81 102	452
81 103	417
81 109	721
81 110	638
81 113	99
81 116	551
81 119	1130
81 129	559
81 134	573
	680
81 152	697
81 153	96
81 156	161
81 162	807
81 164	1127
81 167	94
81 170	911
81 172	163
81 173	92
81 183	99
81 187	1077
81 189	746
81 193	182
81 197	746
81 202	573
	680
	983
81 203	573
	680
81 204	573

D. R. P.	Seite
81 206	573
81 209	562
81 210	562
81 211	465
81 225	197
81 228	388
81 229	67
81 230	661
81 237	548
81 241	679
81 242	717
81 244	668
81 245	666
81 248	526
81 251	99
81 253	100
81 256	746
81 261	525
81 264	657
81 271	784
81 280	977
81 281	591
81 282	590
81 285	1117
81 297	564
81 298	563
81 299	821
81 301	932
81 305	1092
81 312	96
81 319	912
81 323	1131
81 325	912
81 329	483
81 333	591
81 338	1027
81 341	830
81 347	420
81 352	603
81 353	972
81 355	738
81 358	264
81 370	99
81 371	656
81 372	70
81 374	630
81 375	623
81 376	722
81 391	599
81 401	409
81 404	366
81 405	268
81 417	1130
81 423	955
81 426	737
81 430	932
81 431	622

D. R. P.	Seite
81 438	268
81 439	93
81 443	616
81 450	88
81 455	97
81 467	97
81 480	50
81 481	665
81 482	1061
81 484	594
81 493	1119
81 501	716
81 502	977
81 507	828
81 509	645
81 512	93
81 516	655
81 522	976
81 529	95
81 533	99
81 537	941
81 539	620
81 540	1089
81 545	92
81 551	803
81 552	1058
81 553	931
81 554	1042
81 558	880
81 560	1042
81 561	270
81 565	1083
81 573	709
81 575	68
81 577	68
81 582	467
81 584	8
81 586	932
81 590	503
81 599	955
81 600	1093
81 608	978
81 612	94
81 621	375
81 625	374
81 627	100
81 634	100
81 640	308
81 643	1027
81 648	333
81 659	69
81 660	10
81 661	93
81 664	459
81 667	421
81 668	966
81 673	302

D. R. P.	Seite
81 677	660
81 678	514
81 693	93
81 694	667
81 701	93
81 704	932
81 708	946
81 709	269
81 710	326
81 711	697
81 712	70
81 718	1027
81 725	97
81 729	1062
81 734	529
81 740	93
81 741	662
81 742	663
81 743	609
81 762	586
81 763	88
81 765	609
81 766	977
81 769	548
81 770	525
81 773	1128
81 776	756
81 781	965
81 785	985
81 791	983
81 792	351
81 795	973
81 796	99
81 804	447
81 805	463
81 819	622
81 836	683
81 838	1094
81 841	936
81 843	683
81 845	183
81 846	600
81 851	1123
81 853	67
81 864	100
81 877	270
81 883	93
81 884	530
81 885	1027
81 886	510
81 887	1121
81 888	196
81 889	808
81 893	348
81 895	91
81 903	94
81 904	94

D. R. P.	Seite
81 905	802
81 906	142
81 914	543
81 915	673
81 916	11
81 923	423
81 924	94
81 927	550
81 928	621
81 929	621
81 938	596
81 941	92
81 947	93
81 950	94
81 952	93
81 954	46
81 957	664
81 958	658
81 959	665
81 960	665
81 961	666
81 962	666
81 963	636
81 964	100
81 965	669
81 969	100
81 970	458
81 974	97
81 975	754
82 004	738
82 007	738
82 014	92
82 030	526
82 033	783
82 038	1135
82 045	92
82 047	1080
82 049	976
82 055	881
82 061	979
82 072	684
82 074	700
82 077	895
82 078	555
82 081	549
82 086	68
82 088	783
82 097	655
82 099	264
82 105	619
82 108	829
82 111	288
82 112	288
82 119	783
82 120	143
82 122	746
82 125	319
82 128	941
82 129	96
82 131	737
82 135	93
82 140	559
82 144	932
82 148	205
82 159	146
82 164	204
82 178	94
82 180	816
82 187	94
82 192	301
82 194	92
82 198	820
82 200	1083
82 210	755
82 218	736
82 223	570
82 229	79
82 233	645
82 234	894
82 235	300
82 240	699
82 245	803
82 246	1119
82 247	334
82 261	67
82 266	934
82 270	631
82 282	200
82 283	685
82 285	685
82 286	269
82 287	92
82 292	783
82 294	1088
82 295	1042
82 297	725
82 298	92
82 304	736
82 309	99
82 321	1133
82 324	1088
82 325	975
82 329	978
82 330	1080
82 340	977
82 343	894
82 344	96
82 346	670
82 347	514
82 350	894
82 352	337
82 355	205
82 371	747
82 374	746
82 375	67
82 390	306
82 393	93
82 409	94
82 422	594
82 423	207
82 424	1065
82 426	557
82 433	1089
82 434	941
82 437	433
82 438	746
82 440	782
82 441	617
82 443	422
82 445	372
82 446	984
82 447	943
82 448	943
82 451	781
82 456	980
82 459	97
82 460	476
82 470	911
82 472	737
82 482	69
82 487	99
82 494	784
82 496	302
82 498	1119
82 499	755
82 510	933
82 516	942
82 523	833
82 542	456
82 550	1130
82 555	957
82 563	595
82 564	801
82 567	94
82 568	22
82 570	631
82 573	449
82 574	655
82 575	795
82 578	100
82 580	1121
82 583	506
82 593	623
82 597	701
82 601	524
82 609	737
82 611	305
82 623	985
82 624	201
82 626	702
82 627	565

D. R. P.	Seite
82 630	831
82 634	632
82 635	565
82 640	566
82 646	97
82 651	424
82 653	612
82 660	746
82 664	334
82 674	710
82 676	591
82 677	976
82 679	1136
82 682	953
82 683	164
82 690	302
82 693	163
82 694	686
82 697	1027
82 702	975
82 707	99
82 709	829
82 711	288
82 724	673
82 725	1027
82 732	99
82 733	100
82 734	1043
82 737	175
82 740	656
82 745	69
82 747	604
82 748	648
82 749	94
82 752	530
82 755	814
82 758	1136
82 765	565
82 773	530
82 774	702
82 775	816
82 776	974
82 778	801
82 785	781
82 786	99
82 798	289
82 812	94
82 814	68
82 816	604
82 818	739
82 819	207
82 820	692
82 831	746
82 833	1088
82 852	783
82 857	957
82 862	936
82 866	1123
82 867	1132
82 872	1117
82 885	973
82 886	271
82 899	892
82 900	588
82 903	99
82 909	99
82 910	99
82 912	747
82 916	97
82 919	96
82 921	717
82 922	717
82 924	605
82 925	465
82 927	560
82 938	662
82 951	624
82 956	289
82 957	1132
82 959	924
82 962	92
82 966	674
82 969	527
82 980	199
82 981	67
82 982	426
82 985	506
82 989	651
83 000	801
83 010	984
83 011	688
83 013	529
83 014	99
83 015	718
83 018	802
83 020	1027
83 021	805
83 025	5
83 026	852
83 035	975
83 040	1132
83 041	600
83 042	659
83 043	719
83 044	892
83 046	647
83 048	33
83 051	783
83 052	783
83 056	629
83 057	784
83 060	987
83 065	965
83 068	662
83 069	383
83 070	162
83 081	737
83 083	965
83 084	510
83 085	669
83 087	1093
83 088	1083
83 091	826
83 092	1086
83 093	181
83 094	47
83 095	460
83 096	782
83 097	327
83 098	980
83 101	642
83 103	1077
83 106	181
83 109	203
83 118	97
83 119	801
83 124	545
83 128	97
83 131	94
83 134	97
83 142	94
83 143	94
83 146	595
83 148	612
83 153	97
83 154	289
83 159	587
83 170	285
83 184	93
83 186	94
83 199	93
83 216	675
83 224	530
83 244	713
83 267	508
83 268	527
83 269	646
83 273	300
83 288	437
83 289	1129
83 292	255
83 296	527
83 298	369
83 299	369
83 300	931
83 306	465
83 310	527
83 312	713, 1031
83 313	464
83 314	987

D. R. P.	Seite
83 320	550
83 321	782
83 349	92
83 363	93
83 383	51
83 384	1119
83 432	565
83 433	574
83 438	1027
83 443	896
83 447	567
83 449	880
83 454	552
83 460	924
83 470	1080
83 481	1065
83 494	21
83 498	977
83 499	976
83 502	738
83 506	975
83 513	1082
83 523	704
83 524	618
83 525	704
83 526	299
83 527	349
83 529	815
83 530	723
83 532	599
83 533	971
83 534	679
83 535	290
83 536	354
83 539	339
83 540	394
83 542	524
83 544	556
83 545	971
83 546	453
83 547	1082
83 549	965
83 550	782
83 551	1133
83 553	934
83 555	1065
83 556	408
83 560	598
83 561	1133
83 562	943
83 565	336
83 567	1135
83 568	1135
83 572	688
83 575	1132
83 584	1078
83 615	335
83 621	1133
83 626	504
83 627	289
83 632	21
83 638	203
83 655	668
83 722	1125
83 729	1027
83 734	529
83 742	1089
83 799	1027
83 800	1027
83 801	1027
83 802	1027
83 819	526
83 820	934
83 822	975
83 823	1080
83 824	965
83 825	965
83 901	891
83 902	986
83 903	987
83 904	966
83 905	509
83 907	1042
83 909	453
83 962	1136
83 963	980
83 964	981
83 965	596
83 966	550
83 967	647
83 968	1116
83 970	647
83 971	43
83 972	953
83 973	1122
83 978	756
83 980	525
83 983	975
84 044	1027
84 063	616
84 064	643
84 068	946
84 078	547
84 079	705
84 084	529
84 138	575
84 140	530
84 141	560
84 142	616
84 143	588
84 144	501
84 145	675
84 146	1075
84 230	547
84 236	943
84 238	437
84 240	423
84 290	502
84 292	710
84 293	643
84 294	643
84 295	1077
84 299	828
84 336	606
84 337	642
84 338	600
84 339	781
84 378	623
84 379	593
84 380	477
84 389	574
84 390	676
84 398	794
84 442	699
84 450	1081
84 460	714
84 461	676
84 504	698
84 505	667
84 533	1083
84 546	713
84 551	936
84 578	568
84 579	306
84 610	689
84 628	458
84 654	610
84 656	664
84 666	607
84 670	953
84 685	1089
84 701	982
84 702	986
84 828	561
84 974	984
84 987	725
85 019	981
85 340	1116
85 413	1045

Leipzig,
Walter Wigand's Buchdruckerei.

